

**Darstellung und Eigenschaften
neuer ein- und zweikerniger Kohlenoxidkomplexe
des Chroms und Molybdäns mit anionischen
P- und As-Liganden**

von

Peter Merbach

aus

Hof/Saale

1990

40 74 10 35 7



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548820_0032

**Darstellung und Eigenschaften
neuer ein- und zweikerniger Kohlenoxidkomplexe
des Chroms und Molybdäns mit anionischen
P- und As-Liganden**

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Peter Merbach

aus

Hof/Saale

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 15. Dezember 1970.

Dekan: Universitätsprofessor Dr.W.Jaenicke

1. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr.H.Behrens

2. Berichterstatter: Priv.-Doz.Dr.J.Ellermann

gewidmet
meiner lieben Frau

Die vorliegende Arbeit wurde am
Institut für Anorganische Chemie
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
unter Leitung von
Herrn Professor Dr. Helmut Behrens
ausgeführt.

Für die Diskussion der IR-Spektren danke ich
Herrn Priv.Doiz.Dr. E. Lindner.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

=====

A L L G E M E I N E R T E I L

=====

- A) DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN NEUER PHOSPHOR- UND ARSENVERBRÜCKTER DEKACARBONYL-DIMETALLATE DES CHROMS UND MOLYBDÄNS
- I) Diskussion früherer Ergebnisse.....1
- II) Darstellung und Eigenschaften der Anionen $[M_2(CO)_{10}X]^-$
 $(M = Cr, Mo; X = P(C_6H_5)_2, As(C_6H_5)_2)$9
- B) DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN NEUER PHOSPHOR- UND ARSENVERBRÜCKTER OKTACARBONYL-DIMETALLATE DES CHROMS UND MOLYBDÄNS
- I) Diskussion früherer Ergebnisse.....15
- II) Darstellung und Eigenschaften der Anionen $[M_2(CO)_8X_2]^{2-}$ $(M = Cr, Mo; X = P(C_6H_5)_2, As(C_6H_5)_2)$18
- C) DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON PHOSPHOR- UND ARSENHALTIGEN EINKERNIGEN TRICARBONYL-KOMPLEXEN DES MOLYBDÄNS
- I) Diskussion früherer Ergebnisse.....22
- II) Darstellung und Eigenschaften der Anionen $[Mo(CO)_3(PR_2)_3]^{3-}$ und $[Mo(CO)_3(AsR_2)_3]^{3-}$ $(R = C_6H_5)$24
- D) DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN NEUER PHOSPHOR- UND ARSENVERBRÜCKTER CARBONYLMETALLATE(O) DES TYPES $[Mo_2(CO)_6D_2X]^-$ $(D = bipy, phen; X = P(C_6H_5)_2, As(C_6H_5)_2)$
- I) Diskussion früherer Ergebnisse.....27
- II) Darstellung und Eigenschaften gemischter Carbonylmetallate(o) des Typs $[Mo_2(CO)_6D_2X]^-$
 $(D = bipy, phen; X = P(C_6H_5)_2, As(C_6H_5)_2)$30

E)	DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN EINES PHOSPHOR- SUBSTITUIERTEN TETRACARBONYL-METALLATS(O) DES CHROMS.....	35
----	--	----

EXPERIMENTELLER TEIL

A)	ARBEITSMETHODIK UND DARSTELLUNG DER AUSGANGSVER- BINDUNGEN.....	39
B)	DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN NEUER PHOSPHOR- UND ARSENVERBRÜCKTER DEKACARBONYL-DIMETALLATE DES CHROMS UND MOLYBDÄNS	
I)	$[N(C_2H_5)_4][Cr_2(CO)_{10}P(C_6H_5)_2]$	41
a)	durch photochemische Reaktion.....	41
b)	durch Umsetzung von $[N(C_2H_5)_4][Cr(CO)_5J]$ mit $KP(C_6H_5)_2 \cdot 2$ Dioxan.....	42
II)	$[N(C_2H_5)_4][Cr_2(CO)_{10}As(C_6H_5)_2]$	42
III)	$[N(C_2H_5)_4][Mo_2(CO)_{10}P(C_6H_5)_2]$	43
IV)	$[N(C_2H_5)_4][Mo_2(CO)_{10}As(C_6H_5)_2]$	44
C)	DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN NEUER PHOSPHOR- UND ARSENVERBRÜCKTER OKTACARBONYL-DIMETALLATE DES CHROMS UND MOLYBDÄNS	
I)	$[N(C_2H_5)_4]_2[Cr_2(CO)_8\{P(C_6H_5)_2\}_2]$	46
a)	durch photochemische Reaktion	46
b)	durch Umsetzung von $nor-C_7H_8Cr(CO)_4$ mit $KP(C_6H_5)_2 \cdot 2$ Dioxan.....	47
II)	$[N(C_2H_5)_4]_2[Cr_2(CO)_8\{As(C_6H_5)_2\}_2]$	48

III)	$[N(C_2H_5)_4]_2[Mo_2(CO)_8\{P(C_6H_5)_2\}_2]$	48
IV)	$[N(C_2H_5)_4]_2[Mo_2(CO)_8\{As(C_6H_5)_2\}_2]$	49
D) DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON PHOSPHOR- UND ARSENHALTIGEN TRICARBONYL-KOMPLEXEN DES MOLYBDÄNS		
I)	$K_3[Mo(CO)_3\{P(C_6H_5)_2\}_3]$	50
II)	$K_3[Mo(CO)_3\{As(C_6H_5)_2\}_3]$	51
E) DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN NEUER PHOSPHOR- UND ARSENVERBRÜCKTER CARBONYLMETALLATE(O) DES TYPES $[Mo_2(CO)_6D_2X]^-$ (D= bipy, phen; X= $P(C_6H_5)_2$, $As(C_6H_5)_2$)		
I)	$K[Mo_2(CO)_6bipy_2P(C_6H_5)_2] \cdot 2 THF$	52
II)	$K[Mo_2(CO)_6bipy_2As(C_6H_5)_2] \cdot 2 THF$	53
III)	$K[Mo_2(CO)_6phen_2P(C_6H_5)_2] \cdot 2 THF$	
	a) durch Umsetzung von $C_7H_8Mo(CO)_3$ mit phen und $KP(C_6H_5)_2 \cdot 2$ Dioxan	54
	b) durch Umsetzung von $[Mo(CO)_3phen]_2$ mit $KP(C_6H_5)_2 \cdot 2$ Dioxan	55
IV)	$K[Mo_2(CO)_6phen_2As(C_6H_5)_2] \cdot 2 THF$	55
F) DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON CYANO-PHOSPHIDO-TETRACARBONYL-CHROMAT(O) $Na_2[Cr(CO)_4(PR_2)CN]$ (R= C_6H_5)		
		56
Z U S A M M E N F A S S U N G		58

A L L G E M E I N E R T E I L

=====

A) DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN NEUER PHOSPHOR- UND ARSENVERBRÜCKTER DEKACARBONYL-DIMETALLATE DES CHROMS UND MOLYBDÄNS

I) Diskussion früherer Ergebnisse

Nach Untersuchungen von H.Behrens und Mitarbeitern ¹⁾ eignet sich das "Ammonosystem" infolge seiner geringen Protonenaktivität vorzüglich zur Darstellung besonders oxydationsempfindlicher Carbonylmetallate. So bilden sich bei der Umsetzung der Hexacarbonyle der Chromgruppe mit NaBH_4 in flüssigem NH_3 gemäß:



(M = Cr, Mo, W)

die gelben Dinatrium-dekacarbonyl-dimetallate, denen aufgrund IR-spektroskopischer Untersuchungen die gleiche Struktur wie dem isoelektronischen Mangancarbonyl $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ zugeordnet wurde.

Nach neueren Ergebnissen ²⁾ erhält man die gleichen Verbindungen besonders rein und zudem in großen Ausbeuten, wenn man die Hexacarbonyle mit metallischem Natrium bei Gegenwart kleiner, katalytischer Mengen 2,2' - Bipyridyl in THF reduziert. Hierbei bildet sich intermediär das rotviolette Natriumbipyridyl, dessen hervorragende Reduktionseigenschaften schon S.Herzog und Mitarbeiter ³⁾ für die Darstellung von 2,2' - Bipyridyl-Metallkomplexen in niedrigen Oxydationsstufen sehr erfolgreich verwendet haben.

1) H.Behrens und W.Haag, Chem.Ber. 94, 312 (1962).

2) E.Lindner, H.Behrens und S.Birkle, J.Organometal.Chem. 15, 165 (1968).

3) S.Herzog und R.Traube, Z.Chem. 2, 208 (1962).

H.Behrens und W.Haag¹⁾ konnten in früheren Untersuchungen zeigen, daß das Dekacarbonyl-dichromat-Anion infolge seiner Reaktionsfähigkeit für die Darstellung neuer CO-Komplexe des Chroms in verschiedenen Oxydationsstufen besonders geeignet ist.

So wird das zweikernige Anion durch die blauen Lösungen der Alkalimetalle in NH_3 unter Aufspaltung der Metall-Metall-Bindung zum einkernigen Pentacarbonyl-chromat(-II) $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$ reduziert, das mit $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ isoelektronisch ist.

Andererseits unterliegt eine wässrige Lösung von $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ einer teilweisen Hydrolyse zum Hydrogen-dekacarbonyl-dichromat-Anion,



in dem nach ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen von U.Anders und W.H.G.Graham⁴⁾ und nach strukturanalytischen Daten von L.B.Handy, P.M.Treichel, L.F.Dahl und R.G.Hayter⁵⁾ eine Dreizentren-Chrom-Wasserstoff-Chrom-Bindung mit einer linearen Verknüpfung der Atome vorliegt.

Ein weiteres Beispiel für eine lineare Verknüpfung der beiden Chromatome durch ein drittes Atom stellt die Verbindung $\text{Na}_2[\text{HgCr}_2(\text{CO})_{10}]$ dar, die von H.Behrens und D.Uhlig⁶⁾ durch "insertion" von Hg in die Cr-Cr-Bindung des Dekacarbonyl-dichromat-Anions nach



erhalten werden konnte.

Wie aus Abb.1 hervorgeht liegt im $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ und im $[\text{HgCr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ jeweils D_{4d} -Symmetrie, d.h. eine doppelt oktaedrische Anordnung, vor.

4) U.Anders und W.A.G.Graham, J.Amer.chem.Soc. **89**, 539 (1967).

5) L.B.Handy, P.M.Treichel, L.F.Dahl und R.G.Hayter, J.Amer.chem.Soc. **88**, 366 (1966).

6) D.Uhlig, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg (1969).

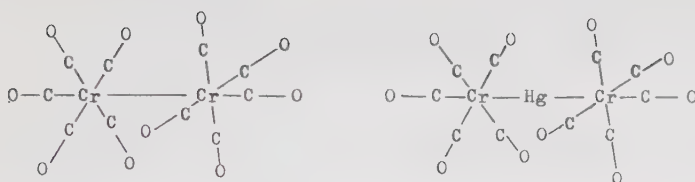


Abb.1: Strukturmodelle für die zweikernigen Anionen

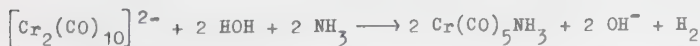


Im übrigen gehen Zink und Cadmium die gleichen "insertion"- Reaktionen ein.

Die Metall-Metall-Bindung im $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ - Anion kann also ungewöhnlich leicht aufgespalten werden, wobei an jedem $\text{Cr}(\text{CO})_5^-$ Rest ein einsames Elektron verbleibt. Infolgedessen sind die Dekacarbonyl-dimetallate der VI.Nebengruppe sehr starke Reduktionsmittel, wie aus dem folgenden Schema hervorgeht¹⁾:

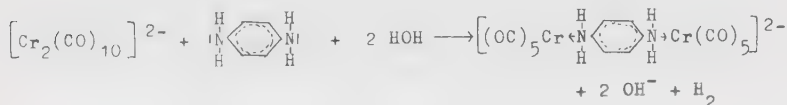


Die durch die Elektronenabgabe intermediär entstehenden koordinativ ungesättigten $\langle \text{Cr}(\text{CO})_5 \rangle$ - Gruppen vermögen nun einzähnige Donorliganden L ($\text{L} = \text{NH}_3, \text{H}_2\text{NR}; \text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$) zu binden, so daß z.B. bei der Umsetzung von $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ mit einer wässrigen Lösung von NH_3 unter H_2 - Entwicklung $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$ gebildet wird,



das als Substitutionsprodukt des $\text{Cr}(\text{CO})_6$ aufgefaßt werden kann.

Im Falle des zweizähligen Liganden p-Phenylendiamin resultiert dagegen ein zweikerniger Komplex, in dem jedes der beiden N-Atome sein freies Elektronenpaar zur Verfügung stellt, so daß jedes Cr-Atom Kryptonkonfiguration erreicht⁷⁾:



Arbeitet man dagegen mit den N-Heterocyclen bipy oder phen, so entstehen aus sterischen Gründen die entsprechenden Tetracarbonylstufen :



(D= bipy, phen)

Grundsätzlich anders verlaufen die Reaktionen des $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ mit elementarem Jod, die ebenfalls von H.Behrens und Mitarbeitern^{8,9)} untersucht wurden.

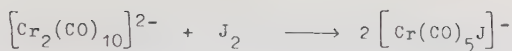
Je nach verwendetem Molverhältnis $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}] : \text{J}_2$ werden hierbei entweder das diamagnetische $[\text{Cr}_2(\text{CO})_5\text{J}]^-$ - Anion, das auch von anderen Autoren¹⁰⁾ beschrieben wurde und das sich vom $\text{Cr}(\text{CO})_6$ durch Ersatz einer CO-Gruppe durch J^- ableitet, sowie die beiden paramagnetischen, nur unterhalb -25° stabilen Neutralkomplexe $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{J}$ und $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}$ gebildet:

7) H.Behrens und J.Köhler, Z.anorg.allg.Chem. **300**, 51 (1959).

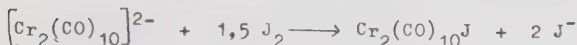
8) H.behrens und H.Zizlsperger, Z.Naturforschg. **16b**, 349 (1961).

9) H.Behrens und R.Schwab, Z.Naturforschg. **19b**, 768 (1964).

10) E.A.Abel, I.B.Butler und J.G.Reid, J.chem.Soc.(London) **1963**, 2068.



(Molverhältnis 1:1)

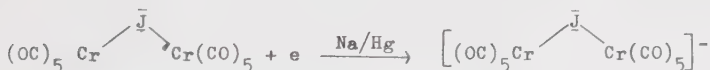


(Molverhältnis 1:1,5)

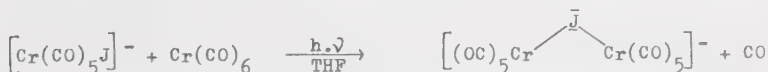


(Molverhältnis 1:2)

Die zweikernige Verbindung $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{J}]^-$, in der nach neueren Röntgenstrukturanalysen^{11,12)} ein Cr-J-Cr-Winkel von 150° vorliegt, läßt sich durch Reduktion von $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{J}$ mit Natriumamalgam darstellen¹³⁾:



Das gleiche Anion konnte von J.K.Ruff¹⁴⁾ auf photochemischem Wege aus Jodpentacarbonyl-chromat(0) und $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in THF unter Freisetzung von CO zugänglich gemacht werden:



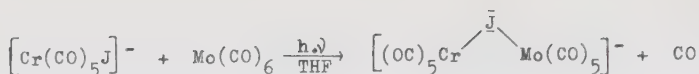
Verwendet man anstelle von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ Molybdänhexacarbonyl, so bildet sich der gemischte Typ mit einer gewinkelten Cr-J-Mo-Bindung,

11) E.Lindner und H.Behrens, Spectrochim.Acta 1967, 3025, Vol. 23A

12) L.F.Dahl, Privatmitteilung.

13) H.Behrens und D.Hermann, Z.Naturforschg. 21b, 1234 (1966).

14) J.K.Ruff, Inorg.Chem. 7, 1821 (1968).



Im weitem Verlauf ihrer Untersuchungen konnten H. Behrens und Mitarbeiter^{13, 15-19} die analogen Verbindungstypen auch mit den Pseudohalogengruppen CN, SCN und OCN, sowie mit SH, SR und SeH erhalten. Tab. 1 gibt einen Überblick über die bisher bekannten Verbindungstypen $[\text{Cr}_2(\text{CO})_5\text{X}]^-$, $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{X}$, $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{X}]^-$ und $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{X}$.

Wie das $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{J}$ läßt sich auch der tiefrote, ebenfalls paramagnetische, zweikernige Neutralkomplex $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SCN}$ durch Oxydation von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ in wässriger Lösung darstellen und zwar mit FeCl_3 bei Anwesenheit von SCN^- - Ionen:



Während sich das zweikernige, diamagnetische Anion $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SCN}]^-$ durch Reduktion des entsprechenden Neutralkomplexes mit Natriumamalgam in THF bildet, erhält man das ebenfalls diamagnetische Cyano-dekacarbonyl-dichromat(0), $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{CN}]^-$, bei der Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ mit $(\text{CN})_2$ in allerdings nur geringer Ausbeute.

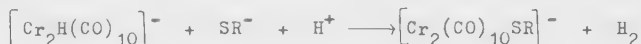
-
- 15) H. Behrens und J. Köhler, Z. Naturforsch. **14b**, 462 (1959).
 - 16) H. Behrens und J. Köhler, Z. anorg. allg. Chem. **306**, 94 (1960).
 - 17) H. Behrens und D. Hermann, Z. Naturforsch. **21b**, 590. (1966).
 - 18) H. Behrens, E. Lindner und S. Birkle, Z. anorg. allg. Chem. **369**, 131 (1969).
 - 19) H. Behrens und D. Uhlig, unveröffentlichte Ergebnisse.

Tab. 1: Bekannte Verbindungstypen der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{X}]^-$, $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{X}$, $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{X}]^-$ und $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{X}$

X	$[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{X}]^-$	$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{X}$	$[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{X}]^-$	$\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{X}$
J	$[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]^-$	$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}$	$[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{J}]^-$	$\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{J}$
CN	$[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}]^-$	$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}$	$[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{CN}]^-$	----
SCN	$[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NCS}]^-$	$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NCS}$	$[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SCN}]^-$	$\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SCN}$
OCN	$[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NCO}]^-$	----	----	----
SH	----	$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$	$[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SH}]^-$	----
SR	$[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SR}]^-$ R = $\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{p})$,	----	$[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SR}]^-$ R = $\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$	----
SeH	----	$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SeH}$	$\text{Cr}_2\text{CO}_{10}\text{SeH}^-$	----

Die beiden zweikernigen Cyano- bzw. Thiocyanato-Komplexe, in denen die CN- bzw. SCN-Gruppen durch ihre Cr-CN-Cr- bzw. Cr-SCN-Cr-Bindungen die gleiche Brückenfunktion einnehmen, wie das Jod in den entsprechenden Jodokomplexen, lassen sich nach neueren Untersuchungen von J.K.Ruff²⁰⁾ auch auf photochemischem Wege gewinnen.

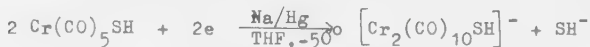
Auffallenderweise erhält man bei der Oxydation von $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{H}]^-$ in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Hydrogensulfid- bzw. Mercaptid-Anionen (SR^- ; $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$) nicht die einkernigen Typen $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}]^-$ bzw. $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SR}]^-$, sondern die zweikernigen Anionkomplexe $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SH}]^-$ und $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SR}]^-$,



($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$)

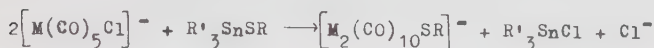
die durch eine gewinkelte Cr-S-Cr-Bindung charakterisiert sind.

Die bevorzugte Bildung zweikerniger Komplexe mit S-haltigen Liganden geht auch aus der Tatsache hervor, daß bei der Reduktion von Hydrogensulfido-pentacarbonyl-chromat(+I)¹⁸⁾ nicht das ebenfalls einkernige Hydrogensulfido-pentacarbonyl-chromat(0)-Anion, $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}]^-$, sondern wiederum das zweikernige S-verbrückte $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SH}]^-$ - Anion gebildet wird:



20) J.K.Ruff, Inorg.Chem. 8, 86 (1969).

Speziell die Darstellung der zweikernigen Mercapto-Derivate gelang J.K.Ruff und R.B.King²¹⁾ auf anderem Wege, nämlich durch Umsetzung der Pentacarbonylhalogenmetallate $[\text{M}(\text{CO})_5\text{Cl}]^-$ mit Zinn-Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{R}'_3\text{SnSR}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_4\text{H}_9$) entsprechend der Gleichung:



II) Darstellung und Eigenschaften der Anionen $[\text{M}_2(\text{CO})_{10}\text{X}]^-$



Nachdem bisher Dekacarbonyl-dimetallate(O) mit Halogen- und Schwefelbrücken dargestellt werden konnten, sollen sich die folgenden Untersuchungen mit der Frage beschäftigen inwieweit es möglich ist, die gleichen zweikernigen Verbindungstypen auch mit P- und As-Liganden zwischen den beiden Metallatomen zu realisieren.

Solche Versuche erscheinen deswegen erfolgversprechend, da die genannten Liganden über freie d-Bahnen verfügen, die eine Metall-Phosphor- bzw. eine Metall-Arsen-Rückbindung ermöglichen. Aufgrund ihrer negativen Ladung sollten die Anionen PR_2^- und AsR_2^- ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) zudem bessere Donoreigenschaften besitzen als z.B. PR_3 bzw. AsR_3 .

Wie bereits dargelegt, lassen sich die S-verbrückten $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SR}]^-$ - Anionen ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$) durch Umsetzung von $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ mit SR^- in essigsaurerer Lösung unter H_2 -Ent-

21) J.K.Ruff und R.B.King, Inorg.Chem. 8, 180 (1969).

wicklung darstellen.

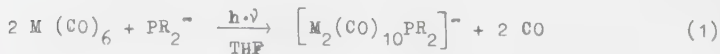
Dieser Reaktionsweg scheidet für die Bildung PR_2^- - bzw. AsR_2^- -verbrückter Dekacarbonyl-metallate(0) von vornherein aus, da $KP(C_6H_5)_2$ bzw. $KAs(C_6H_5)_2$ in wässrigen Systemen sofort hydrolysiert werden.

Da die Protonenaktivität des flüssigen NH_3 , in dem die beiden Liganden gut löslich sind, für die Oxydation nicht ausreicht, ist auch das Ammonosystem als Reaktionsmedium für die Darstellung solcher Komplexe nicht geeignet. Auch das Arbeiten bei Gegenwart der Ammonosäure NH_4Cl kommt nicht in Betracht, da $KP(C_6H_5)_2$ und $KAs(C_6H_5)_2$ hierbei zersetzt werden.

Aus diesen Gründen erscheint daher eine photochemische Umsetzung der beiden Hexacarbonyle $Cr(CO)_6$ und $Mo(CO)_6$ mit den genannten P- und As-Liganden sinnvoll.

Die photochemische Reaktion hat weiterhin den Vorteil, daß bei Raumtemperatur oder unterhalb dieser intermediär der instabile Acceptor $\langle M(CO)_5 \rangle$ ($M = Cr, Mo$) gebildet wird. Da die Anlagerung des Donators somit ebenfalls bei tiefen Temperaturen stattfinden kann, gelingt mit dieser Methode auch die Isolierung relativ instabiler Substitutionsprodukte ²²⁾.

Bestrahlt man nun $Cr(CO)_6$ bzw. $Mo(CO)_6$ und $KP(C_6H_5)_2$ in THF, so entstehen vorwiegend die Oktacarbonyl-dimetallat-Anionen $[M_2(CO)_8(PR_2)_2]^{2-}$ neben geringen Mengen der Dekacarbonyl-dimetallat-Anionen $[M_2(CO)_{10}PR_2]^-$ ($M = Cr, Mo; R = C_6H_5$).



22) W. Strohmeier, Angew.Chem. 76, 873 (1964).

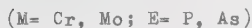
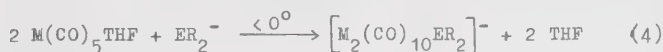
Das Gleiche gilt auch für die entsprechenden Umsetzungen der beiden Hexacarbonyle mit $\text{KAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, bei denen im wesentlichen die Anionen $[\text{M}_2(\text{CO})_8(\text{AsR}_2)_2]^{2-}$ neben den $[\text{M}_2(\text{CO})_{10}\text{AsR}_2]^-$ - Anionen ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$) gebildet werden.

Voraussetzung für die Neindarstellung der $[\text{M}_2(\text{CO})_{10}\text{X}]^-$ - Anionen ($\text{X} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2, \text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$) ist es daher, daß deren Weiterreaktion im Sinne von Gleichung (2) von vornherein ausgeschlossen ist.

Dies läßt sich erreichen, wenn man die beiden Hexacarbonyle zunächst photochemisch, gemäß,

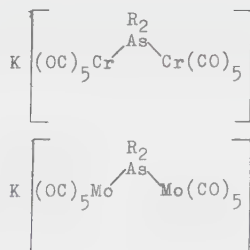
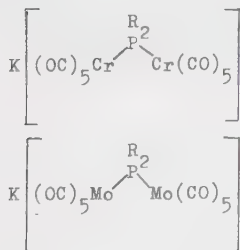


zu $\text{M}(\text{CO})_5\text{THF}$ -Lösungen umsetzt, in denen der O-Ligand sehr locker gebunden ist und die sich daher innerhalb weniger Minuten in einer Dunkelreaktion mit $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ bzw. $\text{KAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ nach



umsetzt.

Die auf diesem Wege dargestellten hellgelben, diamagnetischen Verbindungen



sind in allen unpolaren organischen Solventien und H_2O schwer, in polaren Lösungsmitteln dagegen leicht löslich. Im Gegensatz zu den festen Verbindungen erweisen sich solche Lösungen als recht luftempfindlich.

Der ionogene Charakter läßt sich einerseits durch Fällungsreaktionen mit NR_4^+ -Kationen ($R = C_2H_5$), bei denen die deutlich stabilisierten Verbindungen $NR_4[M_2(CO)_{10}X]$ ($M = Cr, Mo$; $X = P(C_6H_5)_2$, $As(C_6H_5)_2$; $R = C_2H_5$) gebildet werden, nachweisen, andererseits deuten Leitfähigkeitsmessungen auf einen 1:1 Elektrolyten hin.

Im 5μ -Bereich sind die IR-Spektren, der nach analytischen Datendimer zu formulierenden Komplexe $[M_2(CO)_{10}X]^-$, in CH_3CN -Lösung durch drei bis vier intensive Banden charakterisiert. Damit sind die Spektren zwanglos mit einer zweikernigen Struktur in Übereinstimmung zu bringen. Weiterhin kann der Anzahl der CO-Absorptionen (Tab.2) entnommen werden, daß, wie im Falle der von H.Behrens, E.Lindner und S.Birkle ¹⁸⁾ beschriebenen zweikernigen S-verbrückten Komplexe, eine gewinkelte Metall-Ligand-Metall-Bindung vorliegt. Bei linearer Anordnung sollte man nämlich der Theorie nach nur drei CO-Banden der Rassen $2B_2 + E_1$ beobachten. Allerdings kann eine einkernige Anordnung nicht ganz ausgeschlossen werden, zumal durch die tetraedrische Umgebung der P- und As-Liganden die vierzählige Symmetrieachse im Molekül verlorengeht und dadurch die an und für sich IR-inaktive B_1 -Schwingung auftritt. Aufgrund der auffallenden Identität der IR-Spektren mit denjenigen der halogen- und schwefelverbrückten zweikernigen Komplexe ist jedoch eine verbrückte, gewinkelte Metall-Ligand-Metall-Bindung zu bevorzugen.

Leider brachten die ^{31}P -NMR-Spektren ^{x)} keinen eindeutigen Beweis für endständiges oder brückengebundenes $P(C_6H_5)_2$. Nur die Verbindung $NR_4[Mo_2(CO)_{10}P(C_6H_5)_2]$ war in CH_3CN genügend löslich, um ein

x) Für die Aufnahmen der ^{31}P -NMR-Spektren danke ich Herrn Prof.Dr.W.Beck, Universität München.

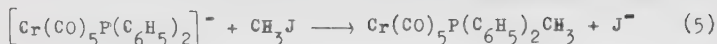
eindeutiges Phosphorsignal zu erhalten. Die Lage bei + 28 ppm gegenüber Phosphorsäure läßt aber keine zweifelsfreie Entscheidung über die beiden möglichen Formen zu.

Tab. 2: CO-Absorptionen in cm^{-1} der Verbindungen $[\text{M}_2(\text{CO})_{10}\text{X}]^-$
(M= Cr, Mo; X= $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$)

<u>Verbindung</u>	<u>(C-O)</u>	<u>Phase</u>
$[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^-$	2036 s-m	Lsg. CH_3CN
	1935 sst	
	1886 m	
	2048 s-m	Lsg. CH_3COCH_3
	1967 sch	
	1925 sst	
	1898 m-st	
$[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^-$	2037 s-m	Lsg. CH_3CN
	1957 sch	
	1936 sst	
	1887 m	
$[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^-$	2033 m	Lsg. CH_3CN
	1956 sch	
	1938 sst	
	1889 m-st	
$[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^-$	2041 s-m	Lsg. CH_3CN
	1954 sch	
	1917 sst	
	1870 m	

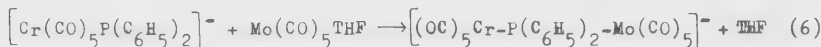
Für den zweikernigen Charakter der genannten Verbindungen spricht weiterhin die Tatsache, daß sich in den Anionen weder der Phosphor noch das Arsen quaternisieren lassen, wie dies bei einkernigen

Komplexen z.B. gemäß,

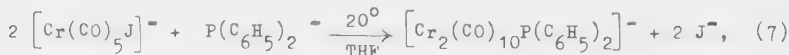


möglich wäre.

Außerdem sollte man z.B. im Falle des einkernigen $\left[\text{Cr}(\text{CO})_5 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \right]^-$ -Anions erwarten, daß sich dieses bereits unter milden Reaktionsbedingungen zu einem gemischten, zweikernigen Komplex mit einer Cr-P-Mo-Bindung umsetzt, wofür keinerlei Anhaltspunkte vorliegen:



Im übrigen entsteht die zweikernige Verbindung $\left[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10} \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \right] \text{K}$ auch noch auf einem anderen Wege, nämlich durch Umsetzung von $\left[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \right] \left[\text{Cr}(\text{CO})_5 \text{J} \right]$ mit $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ in THF, gemäß,



wobei es sich für die Ausbeute der Reaktion als günstig erweist, daß $\left[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \right] \text{J}$ in THF unlöslich ist und so dem Gleichgewicht entzogen wird.

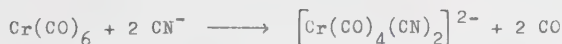
B) DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN NEUER PHOSPHOR - UND
ARSENVERBRÜCKTER OKTACARBONYL-DIMETALLATE DES CHROMS
UND MOLYBDÄNS

I) Diskussion früherer Ergebnisse

Für die Darstellung von einkernigen Tetracarbonyl-metallaten der VI. Nebengruppe mit der Oxydationsstufe(0) und der allgemeinen Zusammensetzung $[M(CO)_4L_2]^{2-}$ (M= Cr, Mo, W; L= einzähniger, anionischer Ligand) sind zwei Wege besonders erwähnenswert:

- 1) die direkte Substitution von CO in den Hexacarbonylen $M(CO)_6$ durch die entsprechenden anionischen Liganden,
- 2) die Oxydation von Pentacarbonyl-metallaten(-II) bzw. von Dekacarbonyl-dimetallaten(-I) bei Anwesenheit der betreffenden Liganden.

So berichtete J. Vogl²³⁾ über die Substitution von CO im $Cr(CO)_6$ durch CN^- in flüssigem NH_3 , bei der Dicyano-tetracarbonyl-chromat(0) gebildet wird:

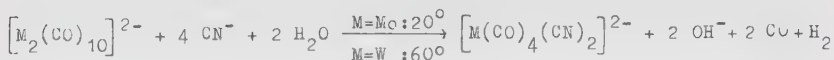
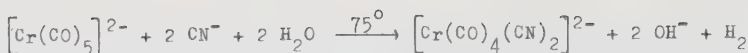


Den gleichen Verbindungstyp $[M(CO)_4(CN)_2]^{2-}$ (M= Cr, W) erhielt J. K. Ruff²⁰⁾ bei der photochemischen Umsetzung von $Cr(CO)_6$ bzw. $W(CO)_6$ mit Cyanid in CH_2Cl_2 .

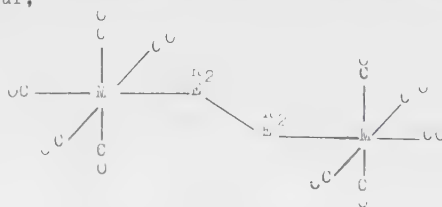
Schließlich bilden sich, nach Versuchen von H. Behrens und Mitarbeitern^{16, 24)}, die Dicyano-tetracarbonyl-metallate der VI. Nebengruppe auch bei der Oxydation von $[Cr(CO)_5]^{2-}$ bzw. $[M_2(CO)_{10}]^{2-}$ (M= Mo, W) mit wässrigen Lösungen von Alkalicyanid unter bestimmten Reaktionsbedingungen:

23) J. Vogl, Dissertat., Techn. Hochschule München 1963.

24) H. Behrens und J. Vogl, Chem. Ber. 96, 2220 (1963).

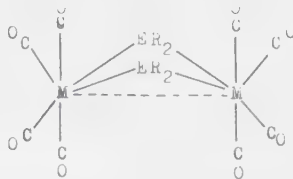


Phosphor- und arsenverbrückte CO-Komplexe der VI. Nebengruppe wurden insbesondere von J. Chatt und Mitarbeitern^{25,26)} untersucht. Bringt man die Hexacarbonyl $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) mit den Diphosphinen und Diarsinen des Typs R_4E_2 ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$) zur Umsetzung, so erhält man bei $180\text{--}200^\circ$ die gelben Verbindungen der Struktur,



in denen der P-bzw. As-Ligand als Brücke zwischen zwei $\text{M}(\text{CO})_5$ -Gruppen fungiert²⁷⁾.

Bei $240\text{--}260^\circ$ wird dagegen die P-P bzw. As-As-Bindung aufgespalten, so daß zweifach verbrückte, orangene bis rote Komplexe des Typs



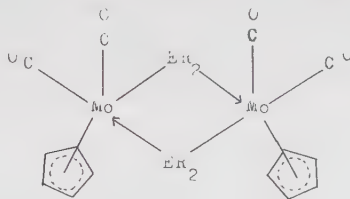
entstehen, in denen aufgrund ihres Diamagnetismus zusätzliche Metall-Metall-Bindungen vorliegen. Dipolmessungen deuten auf eine leichte

25) J. Chatt und D.T. Thompson, J.chem.Soc. 1964, 2713.

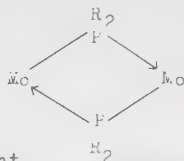
26) J. Chatt und D.A. Thornton, J.chem.Soc. 1964, 1005.

27) R.G. Hayter, Inorg.chem. 2, 1031 (1963).

Asymmetrie des Moleküls hin, was auf die im obigen Strukturmodell angegebene Anordnung der ER_2 -Gruppen schließen läßt. Über weitere zweifach mit Arsen oder Phosphor verbrückte Neutralkomplexe konnte R.G.Hayter²⁸⁾ 1964 berichten. So entstehen bei der Umsetzung von $[CpMo(CO)_3]_2$ mit Tetraalkyldiphosphinen oder -diarsinen, E_2R_4 ($E = P, As$; $R = \text{Alkyl}$), verbrückte Komplexe, in denen sich die CO-Gruppen in cis-Position befinden:

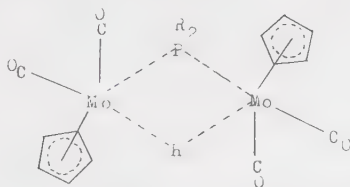


Auf Grund der Tatsache, daß das NMR-Spektrum der Diphosphinderivate ein 1:2:1-Triplett zeigt, wird angenommen, daß in dem Ring



eine P-P-Kopplung besteht.

Erwähnt sei noch, daß man bei der Umsetzung von $Na[CpMo(CO)_3]$ mit $(CH_3)_2PCl$ eine zweikernige Verbindung mit einer PR_2 - und einer H-Brücke erhält²⁷⁾.



Um dem Diamagnetismus der Verbindung Rechnung zu tragen, wird eine Mo-H-Mo-Dreizentrenbindung angenommen, in der ein Elektron

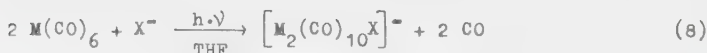
28) R.G.Hayter, Inorg.chem. 3, 711 (1964).

von den beiden Mo-Atomen und ein Elektron vom Wasserstoff stammt²⁹⁾.

II) Darstellung und Eigenschaften der Anionen $[M_2(CO)_8X_2]^{2-}$



Wie bereits dargelegt, entstehen bei der photochemischen Umsetzung der Hexacarbonyl $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo$) mit $KP(C_6H_5)_2$ bzw. $KAs(C_6H_5)_2$ bei Raumtemperatur in THF neben kleinen Anteilen der einfach P- bzw. As-verbrückten Dekacarbonyl-dimetallate(0), $[M_2(CO)_{10}X]^-$, im wesentlichen die doppeltverbrückten Komplexe $[M_2(CO)_8X_2]^{2-}$. Diese Reaktionen beruhen darauf, daß im ersten Reaktionsschritt, gemäß



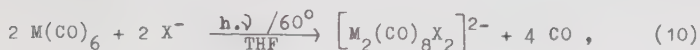
die $[M_2(CO)_{10}X]^-$ - Anionen entstehen, die dann im Sinne der Gleichung



unter CO-Abgabe zu den Oktacarbonyl-dimetallat-Anionen $[M_2(CO)_8X_2]^{2-}$ weiterreagieren.

29) R.J.Doedens und L.W.Dahl, J.Amer.chem.Soc. 87, 1576 (1965).

Erhöht man die Reaktionstemperatur auf etwa 60°, so läßt sich die Bildung von $[M_2(CO)_{10}X]^-$ nicht mehr beobachten, vielmehr verläuft die Umsetzung der Hexacarbonyle mit den genannten P- und As-Liganden gemäß

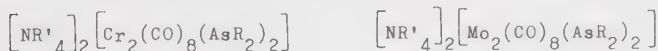
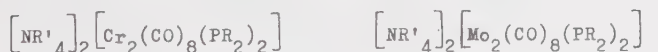


wobei allerdings aufgrund der verschärften Reaktionsbedingungen auch Zersetzungs- und Abbauprodukte entstehen, die aber ohne Schwierigkeiten abgetrennt werden können. Eine Weiterreaktion zu Tricarbonylderivaten findet dagegen nicht statt.

Aus der stark eingeeengten, dunkel orange gefärbten Reaktionslösung kristallisieren die diamagnetischen Verbindungen in der Kälte langsam aus. Für die Aufnahme der IR-Spektren empfiehlt es sich, die jeweiligen Anionen mit NR'_4 als relativ stabile Tetraäthylammoniumkomplexe auszufällen. Sie sind nur wenig luftempfindlich und lösen sich in allen polaren Lösungsmitteln, nicht dagegen in unpolaren Solventien und Wasser.

Leitfähigkeitsmessungen in THF zeigen eindeutig das Vorliegen eines 1:2-Elektrolyten.

In den IR-Spektren der dimeren Verbindungen



erscheinen im Bereich endständiger CO-Gruppen vier intensive CO-Absorptionen der irreduziblen Darstellungen $\Gamma = B_{1u} + B_{2u} + 2B_{3u}$ (Punktgruppe D_{2h}) (Tab.3).

Dies spricht für eine Verknüpfung der beiden Oktaeder über eine gemeinsame Kante, wobei die Phosphid- bzw. Arsenid-Reste als Brückenliganden fungieren. Nach den IR-Spektren kommt den Komplexen folgendes Strukturmodell zu:

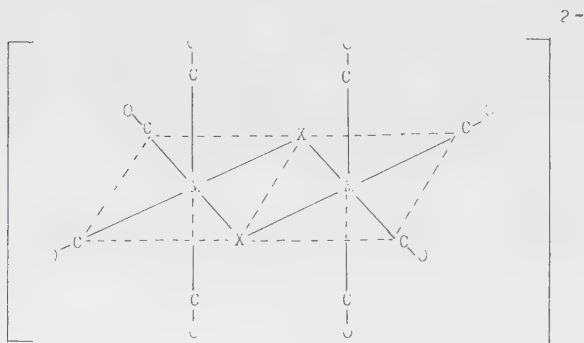


Abb.2: Strukturmodell des Verbindungstyps $[M_2(CO)_8X_2]^{2-}$
 (M= Cr, Mo; X= $P(C_6H_5)_2$, $As(C_6H_5)_2$)

Tab.3: CO-Absorptionen in cm^{-1} der Verbindungstypen $[M_2(CO)_8X_2]^{2-}$
 (M= Cr, Mo; X= $P(C_6H_5)_2$, $As(C_6H_5)_2$) (Lösung CH_3CN)

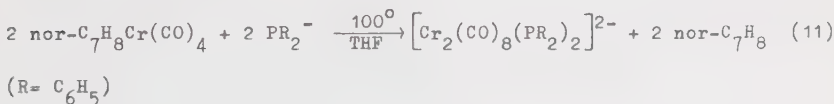
<u>Verbindung</u>	<u>ν (C-O)</u>
$[Cr_2(CO)_8(PR_2)_2]^{2-}$	1951 m-st 1875 sst 1838 st 1792 st-sst
$[Cr_2(CO)_8(AsR_2)_2]^{2-}$	1937 m-st 1850 sst 1820 st 1760 st-sst
$[Mo_2(CO)_8(PR_2)_2]^{2-}$	1975 m-st 1886 sst 1846 st 1799 st-sst

Fortsetzung Tab.3:

<u>Verbindung</u>	<u>ν (C-O)</u>
$[\text{Mo}_2(\text{CO})_8(\text{AsR}_2)_2]^{2-}$	1975 m-st 1886 sst 1847 st 1797 st-ssst

Das speziell von der Molybdänverbindung $[\text{M}_2(\text{CO})_8(\text{PR}_2)_2][\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) aufgenommene ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt eine Verschiebung von +16 ppm gegenüber Phosphorsäure; allerdings reicht die Löslichkeit der Verbindung nicht aus, um eine eindeutige Aussage machen zu können.

Grundsätzlich kann man den doppeltverbrückten Chrom-Komplex $[\text{Cr}_2(\text{CO})_8(\text{PR}_2)_2]^{2-}$ auch durch Reaktion von Norbornadien-chrom(0)-tetracarbonyl mit $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ in THF bei 100° und 3-tägiger Reaktionszeit erhalten :



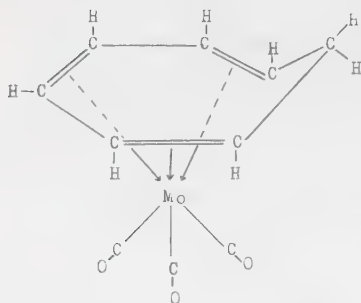
Wahrscheinlich erfolgt zunächst ein Austausch des zweizähligen Norbornadiens gegen den einzähligen Liganden PR_2^- unter Bildung der pentakoordinierten, ungesättigten $\langle \text{Cr}(\text{CO})_4\text{PR}_2^- \rangle$ -Gruppe, die sich dann zum zweifach verbrückten $[\text{Cr}_2(\text{CO})_8(\text{PR}_2)_2]^{2-}$ -Anion dimerisiert. Auch bei dieser Methode fallen große Mengen an Zer- setzungsprodukten an, was wohl auf die erforderlichen hohen Tem- peraturen zurückzuführen ist.

C) DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON PHOSPHOR- UND ARSEN- HALTIGEN EINKERNIGEN TRICARBONYL-KOMPLEXEN DES MOLYBDÄNS

I) Diskussion früherer Ergebnisse

Neutrale Tricarbonylverbindungen der Metalle der VI.Nebengruppe der Zusammensetzungen $M(CO)_3L_3$, $M(CO)_3DL$ bzw. $M(CO)_3T$ (L= Mono-, D= Di- und T= Tri-Substituent) sind seit langem in großer Zahl bekannt.

Infolge der leichten Substituierbarkeit des Cycloheptatriens in den Cycloheptatrien-metall-tri-



carbonylen der VI.Nebengruppe,

$C_7H_8M(CO)_3$ (M= Cr, Mo, W), sind diese Komplexe für die Darstellung verschiedenartigster Tricarbonylderivate der VI.Nebengruppe besonders geeignet.

Speziell das am leichtesten zugängliche $C_7H_8Mo(CO)_3$ (Abb.3) wurde mit zahlreichen ein- zwei- oder dreizähligen Liganden, wie Isonitrilen³⁰⁾, Trialkyl- und Triarylphosphinen, Triphenylarsinen und -stibinen, $(C_6H_5)_2PCl$, $C_6H_5PCl_2$, PCl_3 , $AsCl_3$, $SbCl_3$, Diäthylentriaminen^{31,32)}, Diphenylphosphinen³³⁾, Phosphinoxiden und gemischte Phos-

Abb.3

Struktur des $C_7H_8Mo(CO)_3$

30) F.A.Cotton und F.Zingales, J.Amer.chem.Soc. 83, 351 (1961).

31) M.A.Bennett, L.Pratt und G.Wilkinson, J.chem.Soc. (London) 1961, 2037.

32) E.W.Abel, M.A.Bennett und G.Wilkinson, J.chem.Soc. (London) 1959, 2323.

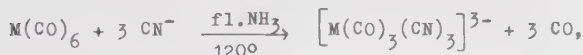
33) J.C.Smith und D.T.Thompson, J.chem.Soc. (London) A, 1967, 1694.

phinen³⁴⁾, Tris(dimethylamin)phosphinen³⁵⁾, $C_6H_5PF_2$, $CH_3PFN(CH_3)_2$, $(CH_3)_2NPF_2$ und $C_6H_5PFN(C_2H_5)_2$ ^{36,37)} umgesetzt, wobei stets der olefinische Ligand, nicht aber die drei CO-Gruppen substituiert werden.

Auch schwefelhaltige Donatorgruppen wie $(CH_3)_2S$, $(CH_2)_4S$ oder Thioharnstoff bilden mit $C_7H_8Mo(CO)_3$ Tricarbonylverbindungen des gleichen Typs³⁸⁾.

Anionische Tricarbonyl-metallate(0) der VI.Nebengruppe mit der Zusammensetzung $[M(CO)_3L_3]^{3-}$ lassen sich, sowohl von den Hexacarbonylen als auch von substituierten Hexacarbonylen ausgehend, leicht zugänglich machen.

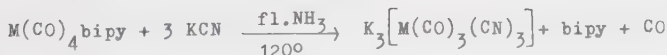
So erhielten H.Behrens und Mitarbeiter^{24,39)} bei der Umsetzung von $M(CO)_6$ und $W(CO)_6$ mit KCN in flüssigem NH_3 gemäß,



(M= Mo, W)

die Tricyano-tricarbonyl-metallate(0) dieser beiden Metalle.

Die gleichen anionischen Verbindungen lassen sich auch aus $M(CO)_4bipy$ (M= Cr, Mo, W) mit KCN in flüssigem NH_3 darstellen, wobei nicht nur der N-Ligand, sondern auch jeweils eine CO-Gruppe durch CN^- substituiert wird:



(M= Cr, Mo, W)

Infolge der ausschließlichen Donatoreigenschaften des NH_3 lassen sich auch die Triammin-tricarbonyl-metall(0)-Komplexe der VI.Neben-

34) F.Zingales, F.Caniziani und N.Satorelli, Gazz.Chim.Ital, 94, 841 (1964).

35) R.B.King, Inorg.Chem. 2, 531 (1963).

36) R.Schmutzler, Chem.Ber. 98, 552 (1965).

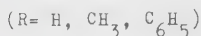
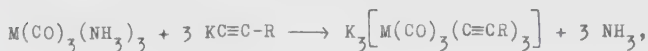
37) R.Schmutzler, Inorg.Chem. 3, 425 (1964).

38) F.A.Cotton und F.Zingales, Chem. and Ind. 1960, 1219.

39) H.Behrens und N.Harder, Chem.Ber. 97, 433 (1964).

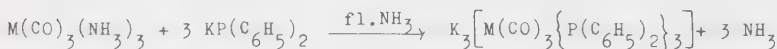
gruppe $M(CO)_3(NH_3)_3$ ($M = Cr, Mo, W$) erfolgreich für die Darstellung von Tricarbonylmetallat-Anionen verwenden.

Setzt man so $M(CO)_3(NH_3)_3$ mit den Kaliumsalzen von Acetylen, Propin oder Phenylacetylen in flüssigem NH_3 um, so erhält man nach Versuchen von R.Nast und H.Köhl^{40,41)} die betreffenden Tricarbonyl-trialkinylo-metallate(O),

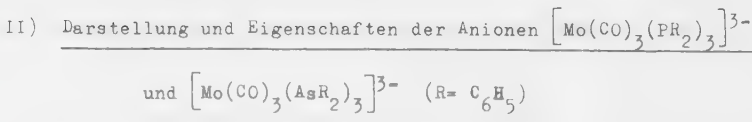


die in flüssigem NH_3 mehr oder weniger schwer löslich sind.

Den gleichen Gesichtspunkt verfolgten auch K.Issleib und W.Kratz⁴²⁾ als sie $M(CO)_3(NH_3)_3$ ($M = Cr, Mo, W$) mit $KP(C_6H_5)_2$ in flüssigem NH_3 nach der Gleichung,



umsetzten.



Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen über das komplexchemische Verhalten von Kaliumdiphenyl-phosphid bzw. -arsenid gegenüber Carbonylderivaten der VI.Nebengruppe wurden die von K.Issleib und W.Kratz⁴²⁾

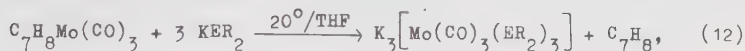
40) R.Nast und H.Köhl, Z.anorg.allg.Chem. **320**, 135 (1963).

41) R.Nast und H.Köhl, Chem.Ber. **97**, 207 (1964).

42) K.Issleib und W.Kratz, Z.Naturforschg. **20b**, 1203 (1965).

durchgeführten Versuche, speziell mit $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ und $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ in flüssigem NH_3 , wiederholt. Allerdings gelang es nicht, die beschriebene Verbindung $\text{K}_3[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PR}_2)_3]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) zu isolieren, da es unmöglich war, von den gleichzeitig entstehenden Neben- und Zersetzungsprodukten abzutrennen.

Nachdem das Cycloheptatrien-molybdän-tricarbonyl, $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$, für die Darstellung von Tricarbonylstufen besonders geeignet ist, wurde daher versucht, dieses mit $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ in THF im Sinne der Gleichung,



umzusetzen.

Gleichzeitig wurden die Versuche auch auf das Kaliumdiphenylarsenid, $\text{KAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, ausgedehnt.

Unter der Voraussetzung, daß bei Raumtemperatur mit einem Unterschub der betreffenden Liganden gearbeitet wird, erhält man Verbindungen, die in ihrer analytischen Zusammensetzung der Tricarbonyl-molybdaten(0) $\text{K}_3[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{ER}_2)_3]$ ($\text{E} = \text{P, As}; \text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) entsprechen.

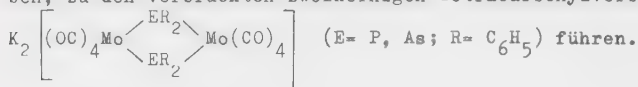
In den IR-Spektren dieser beiden Verbindungen treten um 1860 bzw. 1700 cm^{-1} zwei intensive CO-Banden auf, die nach ihrer Lage und Intensität cis-ständigen CO-Molekülen zuzusprechen sind ($\text{A}_1 + \text{E}$; Punktgruppe C_{3v}) (Tab.4). Allerdings erscheinen in beiden Spektren noch eine Reihe von weiteren, weniger intensiven Absorptionen, die mit Sicherheit auf eine Zersetzung der äußerst instabilen und auch temperaturempfindlichen Anionen zurückzuführen sind.

Die Umsetzungen von $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ mit $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ bzw. $\text{KAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ in Dioxan haben sich als unzumutbar erwiesen, da sich hierbei Lösungsmitteladdukte nicht definierter Zusammensetzung bilden.

Tab.4: C-O-Absorptionen in cm^{-1} der Verbindungstypen
 $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PR}_2)_3]^{3-}$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{AsR}_2)_3]^{3-}$ (R= C_6H_5)

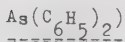
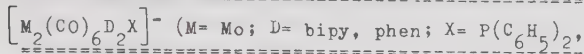
<u>Verbindung</u>	<u>(C-O)</u>	<u>Phase</u>
$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PR}_2)_3]^{3-}$	1859 st (A_1) 1705 sst,b (E)	fest, KBr
$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{AsR}_2)_3]^{3-}$	1852 st (A_1) 1732 sst (E)	Lsg. CH_3CN

Bemerkenswerterweise ist es nicht möglich, ausgehend vom $\text{Mo}(\text{CO})_6$, bei höherer Temperatur oder UV-Bestrahlung zu diesen Tricarbonylmolybdat-Anionen zu gelangen, da solche Reaktionen, wie beschrieben, zu den verbrückten zweikernigen Tetracarbonylverbindungen



D) DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN NEUER PHOSPHOR- UND

ARSENVERBRÜCKTER CARBONYLMETALLATE(O) DES TYP



I) Diskussion früherer Ergebnisse

Die N-Heterocyclen 2,2'-Bipyridyl(bipy) und 1,10-Phenanthrolin (phen) haben sich seit den vor über dreißig Jahren von W.Hieber und Mitarbeitern⁴³⁾ veröffentlichten Arbeiten zur Substitution an Metallcarbonylen und deren Derivaten vielfältig bewährt, da sie zur Ausbildung von Doppelbindungsstrukturen befähigt sind, welche neben einer σ -Bindung vom Komplexliganden zum Metall auch eine $d_{\pi} - p_{\pi}$ -Bindung vom Metall zum Liganden einschließen. Die N-Heterocyclen werden dadurch "CO-ähnlich" und unterscheiden sich durch dieses Verhalten von anderen Lewisbasen mit schwächerer oder keiner π -Acceptorwirkung (wie NH_3 oder aliphatische Amine), die dazu nicht in der Lage sind.

Versuche, das dreizählige Cycloheptatrien in den $C_7H_8M(CO)_3$ -Komplexen des Chroms, Molybdäns und Wolframs durch zweizählige N-Heterocyclen zu substituieren, wurden zum ersten Mal von H.Behrens, E.Lindner und G.Lehnert⁴⁴⁾ beschrieben.

Bei der Umsetzung der Molybdän- oder Wolframverbindung mit den zweizähligen N-Liganden bipy oder phen in polaren Lösungsmitteln, wie Methanol, Diäthyläther, THF, Aceton oder Acetonitril, erhält man gemischte Substitutionsprodukte der Hexacarbonyle mit der Zusammensetzung $M(CO)_3 DL$ ($M = Mo, W$; $D = \text{bipy, phen}$, $L = \text{Lösungsmittel}$), z.B.

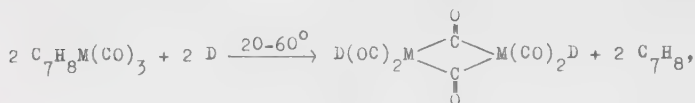


43) W.Hieber und Mitarbeiter, Z.anorg.allg.Chem. 221, 337 und 349 (1935).

44) H.Behrens, E.Lindner und G.Lehnert, J.Organometal.Chem. 22, 439 (1970).

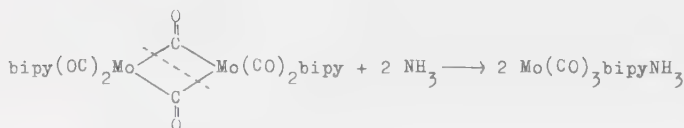
Grundsätzlich anders verlaufen dagegen die Umsetzungen der Cycloheptatrien-metall-tricarbonyle des Molybdäns und Wolframs mit den beiden N-Heterocyclen in unpolaren Solventien, wie Petroläther oder Benzol.

Unter quantitativer Eliminierung des Olefins entstehen hierbei nämlich die violetten, diamagnetischen, CO-verbrückten Komplexe des Typs $[M(CO)_3D]_2$ (M=Mo, W; D= bipy, phen),



die in unpolaren organischen Lösungsmitteln schwer, in allen polaren Solventien dagegen leicht löslich sind.

Wie H.Behrens, G.Lehnert und H.Sauerborn⁴⁵⁾ an verschiedenen Beispielen zeigen konnten, werden die CO-verbrückten Komplexe $[M(CO)_3D]_2$ sehr leicht symmetrisch aufgespalten, wenn man sie mit einzähnigen Liganden, wie NH_3 , pyr, $P(C_6H_5)_3$ oder dergleichen reagieren läßt, z.B.

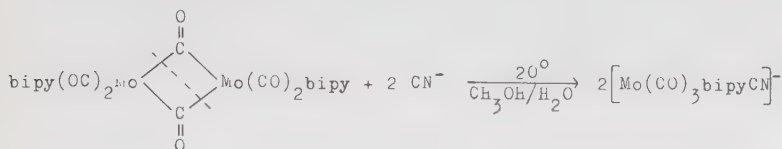


Die auf diese Weise erhaltenen diamagnetischen Verbindungen $Mo(CO)_3bipyNH_3$, $Mo(CO)_3bipy(pyr)$ und $Mo(CO)_3bipyP(C_6H_5)_3$ konnten schon früher auf anderem Wege von M.H.B.Stiddard⁴⁶⁾ bzw. H.Behrens und N.Harder³⁹⁾ aus $Mo(CO)_4bipy$ und den jeweiligen einzähnigen Liganden erhalten werden.

45) H.Behrens, G.Lehnert und H.Sauerborn, Z.anorg.allg.Chem. 374, 310 (1970).

46) M.H.B.Stiddard, J.chem.Soc. (London) 1963, 757.

Bei Verwendung anionischer Liganden, wie CN^- oder SCN^- erhält man, ebenfalls unter symmetrischer Spaltung der beiden CO-Brücken, die entsprechenden gemischten, anionischen Tricarbonylderivate⁴⁵⁾, z.B.



Tricarbonyl-metallat-anionen der allgemeinen Zusammensetzung $\left[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DX} \right]^-$ (D= bipy, phen; X= Cl^- , Br^- , J^- , CN^- , NCS^- , N_3^- und SH^-) erhält man insbesondere bei der Umsetzung von $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ mit bipy oder phen bei Anwesenheit der genannten Liganden X^- ⁴⁴⁾:



Die in Tab.5 zusammengestellten Verbindungstypen lassen sich nicht durch CO-Substitution aus den Pentacarbonyl-metall-anionen $\left[\text{M}(\text{CO})_5\text{X} \right]^-$ (M= Cr, Mo, W; X= Halogen oder Pseudohalogen) darstellen, da hierbei im allgemeinen Abspaltung von X^- erfolgt⁴⁷⁻⁵⁰⁾.

47) W.Ziegler, Dissertat. Universität Erlangen-Nürnberg (1968).

48) H.D.Murdoch und R.Henzi, J.Organometal.Chem. 5, 166 (1966).

49) H.D.Murdoch, R.Henzi und F.Calderazzo, J.Organometal.Chem. 7, 441 (1967).

50) H.D.Murdoch und R.Henzi, J.Organometal.Chem. 5, 463 (1966).

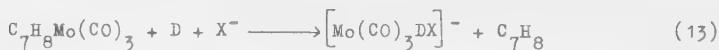
Tab.5: Verbindungen des Typs $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DX}]^-$

	D=	bipy	phen	en
X=				
CN^-		$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyCN}]^-$	$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{phenCN}]^-$	$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{enCN}]^-$
NCS^-		$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyNCS}]^-$	$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{phenNCS}]^-$	$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{enNCS}]^-$
N_3^-		$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyN}_3]^-$		$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{enN}_3]^-$
SH^-		$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipySH}]^-$		

II) Darstellung und Eigenschaften gemischter Carbonylmetallate(O)

des Typs $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6\text{D}_2\text{X}]^-$ (D= bipy, phen; X= $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$)

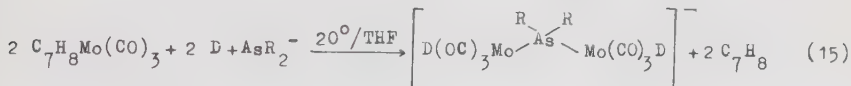
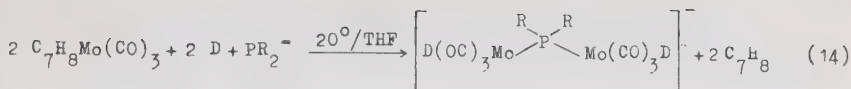
Nach der erfolgreichen Darstellung von $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyX}]^-$ (X= Cl, Br, J, CN, NCS, N_3 , SH)⁴⁴⁾ wurde weiterhin versucht, nach dem gleichen Prinzip, nämlich vom $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ ausgehend, im Sinne der allgemeinen Reaktionsgleichung



(D= bipy, phen; X= $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$)

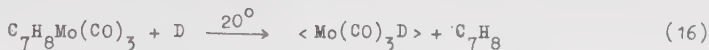
auch die entsprechenden Verbindungen mit X= $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ zu erhalten. Hierbei zeigt sich, daß die starke Brückenbildungstendenz der genannten P- und As-Liganden wiederum von entscheidender Bedeutung ist.

Setzt man nämlich $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ mit den N-Heterocyclen bipy oder phen und den einzähnigen Liganden $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ bzw. $\text{KAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ in THF bei Raumtemperatur um, so entstehen nicht die einkernigen Verbindungstypen $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DX}]^-$, sondern in allen Fällen zweikernige P- und As-verbrückte Komplexe:



(D= bipy, phen; R= C₆H₅)

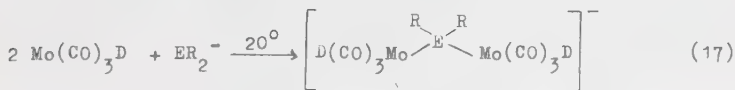
Infolge der quantitativen Eliminierung des Cycloheptatriens ist als erster Reaktionsschritt die Bildung der pentakoordinierten, d.h. koordinativ ungesättigten Gruppe $\langle \text{Mo}(\text{CO})_3\text{D} \rangle$ anzunehmen:



(D= bipy, phen)

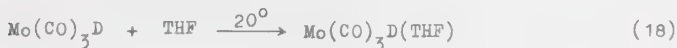
Diese kann nun die Sechserkoordination auf zwei Wegen erreichen, nämlich

- 1) durch Dimerisierung über PR₂- bzw. AsR₂-Brücken unter Bildung zweikerniger Anionen:

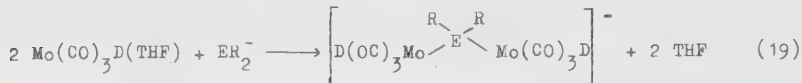


(E= P, As; D= bipy, phen, R= C₆H₅)

- 2) durch die Anlagerung von THF unter Bildung der einkernigen Neutralkomplexe $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}(\text{THF})$:



Auch bei Verwendung eines großen Überschußes an $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ bzw. $\text{KAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ entstehen stets die verbrückten, zweikernigen Anionen und die einkernigen Neutralkomplexe nebeneinander, da eine Gleichgewichtsreaktion im Sinne der allgemeinen Gleichung



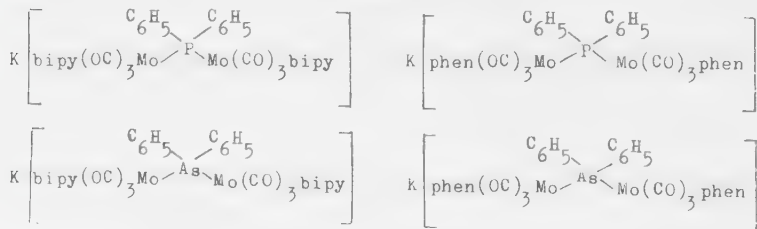
vorliegt.

Dies ist wohl mit Sicherheit darauf zurückzuführen, daß die einkernigen Komplexe $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{D}(\text{THF})$ in Tetrahydrofuran erheblich schwerer löslich sind als die zweikernigen Verbindungen $\text{K}[\text{Mo}_2(\text{CO})_6\text{D}_2\text{X}]$ ($\text{D} = \text{bipy}, \text{phen}$; $\text{X} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2, \text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$).

Die Verwendung anderer Lösungsmittel anstelle von THF führte deshalb zu keinem günstigeren Ergebnis, weil sich sämtliche polaren Solventien genauso wie THF verhalten und das Arbeiten in unpolarem Benzol, wie bereits dargelegt, sehr schnell zur Dimerisierung der pentakoordinierten Gruppen führt.

Die Trennung der verbrückten anionischen Verbindungen von den stets in starkem Umfang mitentstehenden Neutralkomplexen gelingt nur durch mehrmalige fraktionierte Kristallisation, da weder eine Ausfällung mit großvolumigen Kationen noch eine säulenchromatographische Trennung aufgrund der Empfindlichkeit der Verbindungen gegenüber den meisten Lösungsmitteln und Säulenfüllungen möglich ist.

Die vier dunkelvioletten, diamagnetischen Verbindungen:



sind in festem Zustand gegenüber Luft einige Zeit beständig, in Lösung, besonders in Aceton, Acetonitril, Methanol und halogenhaltigen Lösungsmitteln, wie CH_2Cl_2 und CHCl_3 , tritt dagegen schnell Zersetzung ein, so daß Leitfähigkeitsmessungen in Aceton nicht reproduzierbar sind. In THF werden für die Leitfähigkeit zu niedrige Werte gefunden (bis $10\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{Mol}^{-1}$), was wohl einerseits auf eine Einschränkung der Ionenbeweglichkeit, aufgrund der sehr voluminösen Anionen, andererseits auf die sehr kleine Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels zurückzuführen ist.

Die IR-Spektren der zweikernigen, P- bzw. As-verbrückten Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{K}[\text{Mo}_2(\text{CO})_6\text{D}_2]$ (D= bipy, phen; $\text{X} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$) zeichnen sich im Bereich endständiger CO-Gruppen im allgemeinen durch drei intensive CO-Absorptionen aus (Tab.6).

Auf Grund der Empfindlichkeit eines Teils der Verbindungen treten allerdings noch weitere Banden geringerer Intensität auf, die auf eine Zersetzung der Verbindungen zurückzuführen sind. Aus dem gleichen Grunde ließen sich auch keine Lösungsmittelspektren registrieren.

Aus der Intensität und der Lage der Absorptionsbanden kann eine cis-Position der CO-Moleküle um das zentrale Mo-Atom abgeleitet werden. Die Spektren sind weiterhin durch die im Bereich von $700\text{--}850\text{ cm}^{-1}$ erscheinenden $\nu(\text{C-H})$ -out of plane Schwingungen charakterisiert. Im Falle der phen-Komplexe ist hierbei die kürzerwellige Absorption der carbocyclischen, die längerwellige dagegen der heterocyclischen $\nu(\text{C-H})$ - Schwingung zuzuordnen.

Auf Grund der IR-Spektren leitet sich für die genannten Verbindungstypen ein Strukturmodell ab, in dem die beiden Mo-Atome über eine gewinkelte Mo-P-Mo- bzw. Mo-As-Mo-Anordnung miteinander verknüpft sind.

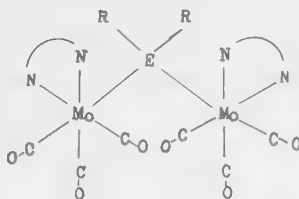
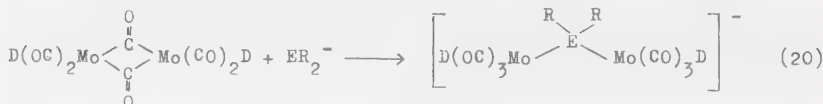


Abb.4:
Strukturmodell des Verbindungstyps $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6\text{D}_2\text{E}\text{K}_2]^-$ (E=P, As ;
D=bipy, phen; $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$)

Tab.6: Charakteristische IR-Absorptionen in cm^{-1} der Verbindungen des Typs $\text{K}[\text{Mo}_2(\text{CO})_6\text{D}_2\text{X}] \cdot 2 \text{ THF}$
(D= bipy, phen; X= $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$) (fest/KBr)

<u>Verbindung</u>	<u>$\nu(\text{C-O})$</u>	<u>$\gamma(\text{C-H})$</u>
$\text{K}[\text{Mo}_2(\text{CO})_6\text{bipy}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2] \cdot 2 \text{ THF}$	1874 sst 1764 st 1730 st-ssst	
$\text{K}[\text{Mo}_2(\text{CO})_6\text{bipy}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2] \cdot 2 \text{ THF}$	1878 sst 1769 sst 1733 st	
$\text{K}[\text{Mo}_2(\text{CO})_6\text{phen}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2] \cdot 2 \text{ THF}$	1912 sst 1811 st 1784 st-ssst	841 m (carbocycl) 724 s-m (heterocycl)
$\text{K}[\text{Mo}_2(\text{CO})_6\text{phen}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2] \cdot 2 \text{ THF}$	1910 sst 1813 st,sch 1772 sst	843 m (carbocycl) 725 s-m (heterocycl)

Die vier beschriebenen Komplexe lassen sich im übrigen auch, unter symmetrischer Aufspaltung der CO-Brücken, aus den zweikernigen Verbindungen $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipy}]_2$ bzw. $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{phen}]_2$ durch Umsetzung mit $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ bzw. $\text{KAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ in THF darstellen:

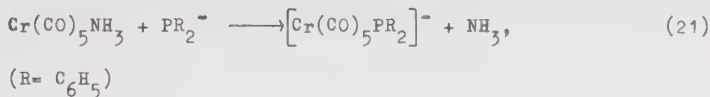


(D= bipy, phen; E= P, As)

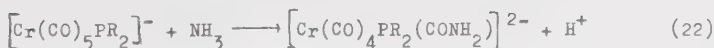
E) DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN EINES PHOSPHOR-

SUBSTITUIERTEN TETRACARBONYLMETALLATS(O) DES CHROMS

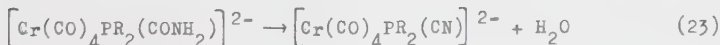
Bei dem Versuch, im $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$ das NH_3 -Molekül durch PR_2^- ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) zu substituieren, erhält man nicht das erwartete Pentacarbonyl-chromat(O)-Anion $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PR}_2]^-$, sondern bemerkenswerterweise den gemischten Tetracarbonyl-komplex $[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{PR}_2(\text{CN})]^{2-}$. Dieses Ergebnis läßt sich nur so deuten, daß aus dem gemäß,



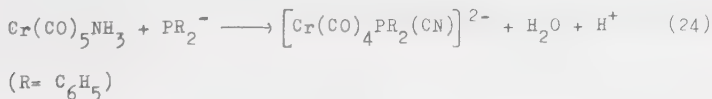
primär entstehenden $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PR}_2]^-$ -Anion mit dem eliminierten NH_3 , unter Protonenabspaltung, das Carbamoyl-phosphido-tetracarbonyl-chromat(O) $[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{PR}_2(\text{CONH}_2)]^{2-}$ gebildet wird,



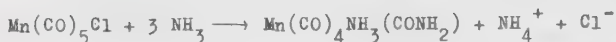
das dann unter H_2O -Abspaltung aus der Carbamoylgruppe in das Cyano-phosphido-tetracarbonyl-chromat(O) $[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{PR}_2(\text{CN})]^{2-}$ übergeht:



Der Gesamtvorgang der Reaktion von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$ mit $\text{NaP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ kann somit durch die folgende Gleichung beschrieben werden:



Die Reaktion von $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PR}_2]^-$ mit NH_3 , die zur Bildung des $[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{PR}_2(\text{CN})]^{2-}$ -Anions führt, kann grundsätzlich mit der Umsetzung von $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ in flüssigem NH_3 verglichen werden, bei der, nach Untersuchungen von H.Behrens, D.Maertens, P.Wild und R.J.Lampe⁵¹⁾, gemäß



ebenfalls unter Protonenabspaltung, das Carbamoyl-ammin-tetracarbonyl-mangan(+I) entsteht. Dieser äußerst temperaturempfindliche Komplex geht bereits bei -45° unter H_2O -Abspaltung aus der Carbamoyl-Gruppe in den Cyano-Komplex $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{NH}_3\text{CN}$ über.

Bemerkenswerterweise ist bisher kein Fall bekannt, in dem die intermediäre Bildung einer Carbamoylverbindung durch zunächst koordinativ gebundenes NH_3 - wie im $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$ - bewirkt wird. Vielmehr wurden solche Reaktionen stets mit einem Überschuß von NH_3 ausgeführt.

Durch die beschriebene Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$ mit $\text{NaP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ konnte erstmalig ein Substitutionsprodukt des $\text{Cr}(\text{CO})_6$ zugänglich gemacht werden, in dem zwei CO-Moleküle durch zwei verschiedene einzähnige, anionische Liganden ersetzt sind.

Die hellgelbe, diamagnetische Verbindung, die sich aufgrund von Leitfähigkeitsmessungen als 1:2- Elektrolyt erweist, ist in H_2O und in unpolaren Solventien schwer, in allen polaren Lösungsmitteln dagegen leicht löslich. Allerdings erfolgt in solchen Lösungen bereits nach relativ kurzer Zeit Abspaltung von Cyanid, wobei u.a. die Bildung des doppelt-P-verbrückten Oktacarbonyldichromat-Anions $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_8(\text{PR}_2)_2]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) zu beobachten ist.

51) H.Behrens, D.Maertens, P.Wild und R.J.Lampe, J.Organometal.Chem.,
im Erscheinen.

Im IR-Spektrum der Verbindung $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{PR}_2(\text{CN})]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) erscheinen im 5μ -Bereich insgesamt 6 Absorptionsbanden. Während die schwache kurzwelligste Bande bei 2073 cm^{-1} eindeutig einer CN-Valenzschwingung entspricht sind die restlichen fünf Banden CO-Valenzschwingungen zuzuordnen. Hiervon ist die bei 2021 cm^{-1} wahrscheinlich auf Zersetzung oder einer geringen Verunreinigung der Verbindung zurückzuführen. Aufgrund der Intensität und der Frequenzlage entsprechen die folgenden vier CO-Absorptionen,

1951 m-st, 1876 sst, 1838 m-st, 1793 st (cm^{-1} ; Lsg. CH_3CN)

den in cis-Stellung um das Zentralatom endständig angeordneten CO-Molekülen. Dem Gesamtmolekül kommt daher C_s -Symmetrie zu.

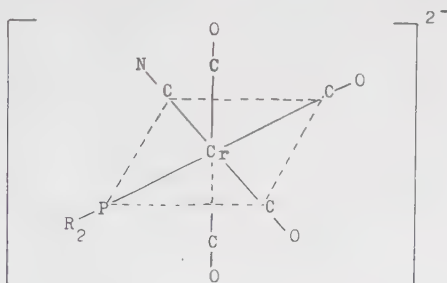


Abb.5: Strukturmodell der Verbindung $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{PR}_2(\text{CN})]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)

Nachdem es wegen der leichten Abspaltbarkeit des Wassers aus der CONH_2 -Gruppe, auch bei Variation der Versuchsbedingungen nicht möglich war, das Carbamoyl-phosphido-tetracarbonyl-chromat(0)-Anion, $[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{PR}_2(\text{CONH}_2)]^{2-}$ zu isolieren, wurde ein entsprechender Versuch auch mit Dimethylammin-pentacarbonyl-chrom(0), $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NHR}'_2$ ($\text{R}' = \text{CH}_3$), im Sinne der Gleichung



durchgeführt, da hierbei verständlicherweise ein Übergang der Carbamoylverbindung in den entsprechenden Cyano-Komplex nicht möglich ist.

Wenn auch in diesem Fall ebenfalls die Isolierung der Carbamoylverbindung $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{PR}_2(\text{CONR}'_2)]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}' = \text{CH}_3$) nicht gelingt, so kann doch zumindest aus dem IR-Spektrum auf das Vorliegen einer CONR'_2 - Gruppierung geschlossen werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

=====

A) ARBEITSMETHODIK UND DARSTELLUNG DER AUSGANGSVERBINDUNGEN

Sämtliche Arbeiten müssen unter peinlichstem Ausschluß von Luftsauerstoff in sorgfältig gereinigter N_2 -Atmosphäre ausgeführt werden. Die Feinreinigung des Schutzgases erfolgt mit Hilfe einer $CrSO_4$ -Lösung, die Trocknung durch konz. H_2SO_4 , KOH und P_2O_5 .

Die Reaktionen werden vornehmlich in Schlenkrohren durchgeführt.

Die IR-Spektren der beschriebenen Verbindungen sind mit einem Beckmann IR7-Doppelstrahl-Infrarot-Spektrometer mit NaCl- und CsJ- Austauschoptik aufgenommen.

Die Leitfähigkeiten werden mit einem Konduktoskop der Firma Lautenschlager, München, ermittelt.

Die magnetischen Messungen werden nach Gouy⁵²⁾ durchgeführt.

Die Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff erfolgt durch Mikroelementaranalyse, wobei zur Gewährleistung der quantitativen Verbrennung bei Verbindungen mit Alkali bzw. Phosphor ein Zusatz von V_2O_5 unerlässlich ist.

Die Werte für Natrium und Kalium werden flammenphotometrisch ermittelt.

Zur Analyse von Chrom, Molybdän, Phosphor und Arsen schließt man die Verbindungen nach B. Wurtzschmitt⁵³⁾ mit Na_2O_2 und Äthylenglykol auf.

Chrom wird jodometrisch titriert, Molybdän wird als Oxinat ausgewogen.

Phosphor wird als $MgNH_4PO_4$ gefällt und nach dem Glühen als $Mg_2P_2O_7$ ausgewogen.

Arsen wird entweder gravimetrisch als $Mg_2As_2O_7$ bestimmt oder bromometrisch titriert.

52) W. Klemm, Magnetochemie, Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig 1936, S. 41.

53) B. Wurtzschmitt, Chemiker-Ztg. 74, 27 (1950).

Zur Darstellung von $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ ⁵⁴⁾ bestrahlt man eine auf 140° erhitzte Suspension von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in einem Gemisch von Cycloheptatrien und Ligroin (ca. 1:1) 5 Stunden mit einer ungekühlten Niederdruck-UV-Lampe. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und des überschüssigen C_7H_8 im Vakuum wird das nicht umgesetzte $\text{Mo}(\text{CO})_6$ bei 40° absublimiert. Das zurückbleibende $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ wird zur Reinigung zweimal bei 80° im Hochvakuum sublimiert. Die Darstellung von $\text{nor-C}_7\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_4$ erfolgt nach einer Vorschrift von M.A. Bennett, L. Pratt und G. Wilkinson³¹⁾ durch direkte Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit überschüssigem Norbornadien in siedendem Ligroin. Es wird solange unter N_2 erhitzt, bis die Sublimation des freien Carbonyls beendet ist.

$[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{phen}_2]$ erhält man nach H. Behrens, E. Lindner und G. Lehnert⁴⁴⁾ durch 24-stündiges Rühren einer benzolischen Lösung von $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ und phen bei 50-60° (Molverhältnis ca. 1:1,5).

$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]$ entsteht bei der Reaktion von Tetraäthylammoniumjodid mit einem Überschuß von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in Diäthylenglykoldimethyläther bei 120°¹⁰⁾.

Die Darstellung von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ erfolgt durch Umsetzung von $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]$ mit überschüssigem Dimethylamin in THF⁵⁵⁾. $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$ wird nach H. Behrens und N. Harder³⁹⁾ durch 8-tägige Reaktion von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit flüss. NH_3 bei 80° erhalten. Zur Reindarstellung wird das gebildete $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$ in Aceton/Äther gelöst und durch Zugabe von H_2O wieder ausgefällt.

$\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2$ Dioxan bzw. $\text{KAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2$ Dioxan werden aus metallischem Kalium und Triphenylphosphin bzw. Triphenylarsin durch mehrstündiges Erhitzen in siedendem Dioxan dargestellt. Zur Reindarstellung wird aus Dioxan umkristallisiert⁵⁶⁾.

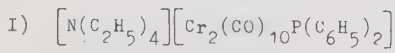
54) E.W. Abel und Mitarbeiter, J. chem. Soc. (London) 1958, 4559.

55) B.W. Cook, R. Jackson, R.G. Miller und D.T. Thompson, J. chem. Soc.

(London) A. 1969, 25.

56) K. Issleib und A. Tzschach, Chem. Ber. 92, 1118 (1959).

B) DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN NEUER PHOSPHOR- UND
ARSENVERBRÜCKTER DEKACARBONYL-DIMETALLATE DES CHROMS
UND MOLYBDÄNS



a) durch photochemische Reaktion

In einem Schlenkrohr werden 440,14 mg (2,0 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 30 ml THF, unter Durchleiten von N_2 , 10 Stunden mit einer UV-Lampe bestrahlt. Die Temperatur der Reaktionslösung soll 20° nicht überschreiten.

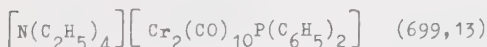
Nach Beendigung der Bestrahlung wird die orangefarbene Lösung von $\text{Cr}(\text{CO})_5$ THF eingefroren und dann werden 720,34 mg (1,79 mmol) $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2$ Dioxan zugesetzt.

Bei etwa -30° wird 30 Minuten gerührt und anschließend das Lösungsmittel am Hochvakuum abgezogen, wobei die Temperatur möglichst niedrig gehalten wird.

Der ölige Rückstand wird mit etwa 30 ml absolutem, N_2 -gesättigtem Äther versetzt. Zur Ausfällung des hellgelben $\left[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10} \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \right]$ werden zum Filtrat etwa 15 ml Petroläther gegeben.

Man nimmt in wenig THF auf und fällt die Verbindung mit einer wässrigen Lösung von $\left[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \right]^+$ als $\left[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \right] \left[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10} \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \right]$ aus, das somit analysenrein erhalten wird.

Ausbeute: ca. 25%



ber. N 2,02 C 51,53 H 4,29 Cr 14,87 P 4,42

gef. N 2,52 C 52,00 H 4,37 Cr 15,11 P 4,21

Magnetische Messung nach Gouy: diamagnetisch

Äquivalenzleitfähigkeit:

1,77 mg $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ in 20,06 ml THF

$$\nu = 7923 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$$

$$\kappa_{200} = 0,92 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\mu = 73,1 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$$

b) durch Umsetzung von $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]$ mit $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2 \text{ Dioxan}$

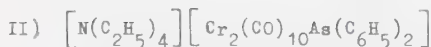
992,40 mg (2,21 mMol) $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]$ und 528,35 mg (1,32 mMol) $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2 \text{ Dioxan}$ werden in 50 ml THF gelöst. Nach etwa 2 Stunden wird das entstandene $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$ abfiltriert und IR-spektroskopisch identifiziert. Für die Reindarstellung von $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ wird im übrigen wie unter B, I a) verfahren.

Ausbeute: ca. 35 %



ber. N 2,02 C 51,53 H 4,29 Cr 14,87 P 4,42

gef. N 1,65 C 51,91 H 4,47 Cr 14,91 P 4,19



Einwaage: 440,14 mg (2,0 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$

719,66 mg (1,62 mMol) $\text{KAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2 \text{ Dioxan}$

Lösungsmittel: 30 ml THF

Bildung von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$: Bestrahlungsdauer: 10 Stdn.
Reaktionstemperatur: 20°

Darstellung von $\text{K}[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$:

Reaktionszeit: 30 Min.

Reaktionstemperatur: -30°

Aufarbeitung wie unter B, Ia) beschrieben.

Ausbeute: ca. 25%

$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ (743,08)

ber. N 1,88 C 48,48 H 4,03 Cr 13,99 As 10,08

gef. N 2,16 C 48,27 H 4,01 Cr 13,90 As 10,39

Äquivalenzleitfähigkeit:

2,56 mg $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ in 20,06 ml THF

$v = 5822 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$

$\chi_{20} = 1,25 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$

$\mu = 73,2 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{Mol}^{-1}$

III) $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$

Einwaage: 528,02 mg (2,0 mMol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$
572,38 mg (1,43 mMol) $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2 \text{ Dioxan}$

Lösungsmittel: 30 ml THF

Bildung von $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{THF}$: Bestrahlungsdauer: 6 Stdn.
Reaktionstemperatur: 20°

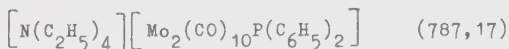
Darstellung von $K[Mo_2(CO)_{10}P(C_6H_5)_2]$:

Reaktionszeit: 30 Min

Reaktionstemperatur: -30°

Aufarbeitung wie unter B, Ia) beschrieben.

Ausbeute: ca. 30%



ber. N 1,77 C 45,77 H 3,82 Mo 24,37 P 3,93

gef. N 1,27 C 45,72 H 4,25 Mo 24,86 P 4,32

Magnetische Messung nach Gouy: diamagnetisch

Äquivalenzleitfähigkeit:

2,98 mg $[N(C_2H_5)_4][Mo_2(CO)_{10}P(C_6H_5)_2]$ in 20,06 ml THF

$$\nu = 5298 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$$

$$\chi_{20^{\circ}} = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ l} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\mu = 71,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$$



Einwaage: 528,02 mg (2,0 mMol) $Mo(CO)_6$

675,14 mg (1,52 mMol) $KAs(C_6H_5)_2 \cdot 2$ Dioxan

Lösungsmittel: 30 ml THF

Bildung von $Mo(CO)_5$ THF: Bestrahlungsdauer: 6 Std.

Reaktionstemperatur: 20°

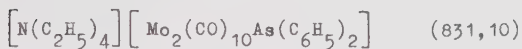
Darstellung von $\text{K}[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$:

Reaktionszeit: 30 Min.

Reaktionstemperatur: -30°

Aufarbeitung, wie unter B, Ia) beschrieben.

Ausbeute: ca. 30%



ber. N 1,68 C 43,35 H 3,60 Mo 23,08 As 9,01

gef. N 1,57 C 44,11 H 2,76 Mo 23,61 As 9,52

Äquivalenzleitfähigkeit:

2,12 mg $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ in 20,06 ml THF

$$\nu = 7864 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$$

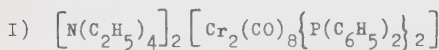
$$\chi_{20^\circ} = 0,87 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

$$\mu = 68,1 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{Mol}^{-1}$$

c) DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN NEUER PHOSPHOR- UND ARSEN-

VERBRÜCKTER OKTACARBONYL-DIMETALLATE DES CHROMS UND

MOLYBDÄNS



a) durch photochemische Reaktion

Zu einer Suspension von 440,14 mg (2,0 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 30 ml THF werden bei Raumtemperatur unter N_2 920,62 mg (2,3 mmol) $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2$ Dioxan gegeben, wobei bereits CO-Entwicklung zu beobachten ist.

Die hell orange gefärbte Reaktionslösung wird 4 Stunden, unter kräftigem Rühren, bei 60° mit einer UV-Lampe bestrahlt.

Zur Entfernung von frei werdendem CO-Gas empfiehlt es sich, ständig einen schwachen N_2 -Strom durch die Lösung zu leiten.

Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel zu etwa 2/3 abgezogen und die hellgelbe Verbindung $\text{K}_2 \left[\text{Cr}_2(\text{CO})_8 \{ \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \}_2 \right]$ in der Kälte zur Kristallisation gebracht.

Der anionische Komplex wird dann mit einer wässrigen Lösung von Tetraäthylammoniumjodid aus Acetonitril ausgefällt, wobei er analysenrein anfällt.

Ausbeute: ca. 40%



ber. N 2,92 C 60,15 H 6,26 Cr 10,85 P 6,46

gef. N 3,29 C 59,90 H 6,43 Cr 11,00 P 6,82

Magnetische Messung nach Gouy: diamagnetisch

Äquivalenzleitfähigkeit:

1,90 mg $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2 [\text{Cr}_2(\text{CO})_8 \{ \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \}_2]$ in 20,06 ml THF

$$v = 10118 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$$

$$\chi_{20^\circ} = 1,37 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\mu = 138,9 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$$

b) durch Umsetzung von $\text{nor-C}_{78}\text{H}_{88}\text{Cr}(\text{CO})_4$ mit $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2 \text{ Dioxan}$

Einwaage: 262,4 mg (1,0 mMol) $\text{nor-C}_{78}\text{H}_{88}\text{Cr}(\text{CO})_4$
 852,56 mg (2,13 mMol) $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2 \text{ Dioxan}$

Lösungsmittel: 20 ml THF

Reaktionszeit: 3 Tage

Reaktionstemperatur: 100°

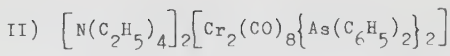
Wegen der verhältnismäßig hohen Reaktionstemperatur wird die Umsetzung in einem dickwandigen Einschlußrohr ausgeführt. Die Aufarbeitung des THF-Filtrates erfolgt wie unter C, Ia) beschrieben.

Ausbeute: ca. 30%

$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2 [\text{Cr}_2(\text{CO})_8 \{ \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \}_2]$ (958,32)

ber. Cr 10,85 P 6,46

gef. Cr 10,52 P 6,90



Einwaage: 440,14 mg (2,0 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$

978,32 mg (2,2 mMol) $\text{KAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2 \text{ Dioxan}$

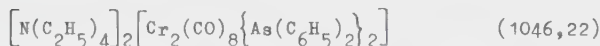
Lösungsmittel: 30 ml THF

Reaktionszeit: 4 Std.

Reaktionstemperatur: 60°

Aufarbeitung, wie unter C, Ia) beschrieben.

Ausbeute: ca. 35%



ber. N 2,67 C 55,10 H 5,73 Cr 9,94 As 14,31

gef. N 2,31 C 55,10 H 5,69 Cr 9,63 As 14,62

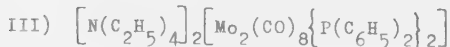
Äquivalenzleitfähigkeit:

2,31 mg $\left[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \right]_2 \left[\text{Cr}_2(\text{CO})_8 \left\{ \text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \right\}_2 \right]$ in 20,06 ml THF

$$\nu = 9085 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$$

$$\chi_{20^\circ} = 1,42 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\mu = 129,2 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$$



Einwaage: 528,02 mg (2,0 mMol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$

872,58 mg (2,18 mMol) $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2 \text{ Dioxan}$

Lösungsmittel: 30 ml THF

Reaktionszeit: 4 Stdn.

Reaktionstemperatur: 60°

Aufarbeitung, wie unter C, Ia) beschrieben.

Ausbeute: ca. 35%



ber. N 2,67 C 55,10 H 5,73 Mo 18,37 P 5,92

gef. N 2,31 C 55,68 H 5,69 Mo 18,70 P 5,59

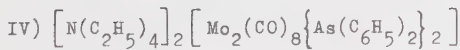
Äquivalenzleitfähigkeit:

1,72 mg $\left[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \right]_2 \left[\text{Mo}_2(\text{CO})_8 \left\{ \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \right\}_2 \right]$ in 20,06 ml THF

$$\nu = 12201 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$$

$$\kappa_{20^\circ} = 1,03 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

$$\mu = 125,9 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{Mol}^{-1}$$



Einwaage: 528,02 mg (2,0 mMol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$

1,12 g (2,54 mMol) $\text{KAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2 \text{ Dioxan}$

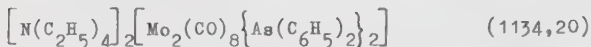
Lösungsmittel: 30 ml THF

Reaktionszeit: 2,5 Stdn.

Reaktionstemperatur: 60°

Aufarbeitung, wie unter C, Ia) beschrieben.

Ausbeute: ca. 35%



ber. N 2,46 C 50,82 H 5,29 Mo 16,91 As 13,30

gef. N 2,13 C 50,70 H 4,72 Mo 17,30 As 13,88

Magnetische Messung nach Gouy: diamagnetisch

Äquivalenzleitfähigkeit:

3,12 mg $\left[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \right]_2 \left[\text{Mo}_2(\text{CO})_8 \left\{ \text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \right\}_2 \right]$ in 20,06 ml THF

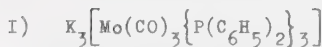
$$\nu = 7292 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$$

$$\chi_{20^\circ} = 1,93 \cdot 10^{-5} \text{ l} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\mu = 141,2 \text{ dm}^2 \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$$

D) DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON PHOSPHOR- UND ARSENHALTIGEN

EINKERNIGEN TRICARBONYL-KOMPLEXEN DES MOLYBDÄNS



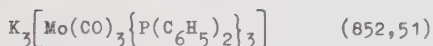
Zu einer Lösung von 514 mg (1,85 mMol) $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ in etwa 30 ml abs. THF gibt man 1,19 g (4,9 mMol) $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, das zuvor aus flüss. NH_3 umkristallisiert wird.

Die gelb-orange gefärbte Reaktionslösung wird etwa 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich bereits gelbe Kristalle abscheiden können. Danach wird die Lösung in der Kälte auf etwa 20 ml ein-

geengt. Sollte die Kristallisation ausbleiben gibt man sehr wenig Petroläther dazu. Der Niederschlag wird rasch abgesaugt und aus THF/Petroläther umkristallisiert.

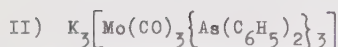
Die hellgelbe, stark pyrophore Verbindung ist nur kurze Zeit unter Inertgas und in der Kälte haltbar.

Ausbeute: ca. 18%



ber. K 13,75 Mo 11,25 C 54,94 P 10,89 H 3,51

gef. K 13,61 Mo 10,79 C 54,15 P 11,43 H 5,51



Einwaage: 150,0 mg (0,55 mMol) $C_7H_8Mo(CO)_3$
586,39 mg (1,32 mMol) $KAs(C_6H_5)_2 \cdot 2$ Dioxan

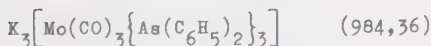
Lösungsmittel: 30 ml THF

Reaktionszeit: 15 Stdn.

Reaktionstemperatur: 20°

Aufarbeitung, wie unter D,I) beschrieben.

Ausbeute: ca. 20%



ber. K 11,91 Mo 9,74 C 47,58 As 22,83 H 3,04

gef. K 12,45 Mo 9,21 C 47,17 As 22,10 H 3,67

E) DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN NEUER PHOSPHOR- UND ARSEN-

VERBRÜCKTER CARBONYLMETALLATE(O) DES TYPES $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6\text{D}_2\text{X}]^-$

(D= bipy, phen; X= $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$)



Einwaage: 2-2,5 mMol $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$
 316,2 mg (0,79 mMol) $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2 \text{ Dioxan}$
 265,3 mg (1,7 mMol) bipy

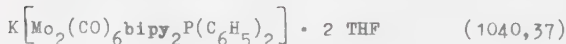
Lösungsmittel: 50 ml THF

Reaktionszeit: 3 Tage

Reaktionstemperatur: 20°

Nach dem Abfiltrieren von ausgefallenem $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyTHF}$, wird das Filtrat auf etwa 25 ml eingengt und dann einige Zeit in der Kälte stehengelassen, wobei weiteres $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{bipyTHF}$ auskristallisiert. Nach abermaligem Abfiltrieren wird die Lösung mit wenig Petroläther versetzt und etwa zur Hälfte eingengt. Zur Reinigung des erhaltenen $\text{K}[\text{Mo}_2(\text{CO})_6\text{bipy}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2] \cdot 2 \text{ THF}$ wird noch mit kaltem THF nachgewaschen und die Verbindung anschließend aus dem Filtrat mit Petroläther ausgefällt.

Ausbeute: ca. 30%



ber. K 3,76 Mo 18,43 C 53,12 N 5,28 H 4,03 P 2,96

gef. K 3,53 Mo 17,90 C 53,62 N 4,42 H 3,42 P 3,48

Äquivalenzleitfähigkeit:

2,48 mg K $\left[\text{Mo}_2(\text{CO})_6\text{bipy}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\right] \cdot 2 \text{ THF}$ in 20,06 ml THF

$$\nu = 8415 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$$

$$\chi_{20^\circ} = 0,1 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\mu = 9,8 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$$

II) K $\left[\text{Mo}_2(\text{CO})_6\text{bipy}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\right] \cdot 2 \text{ THF}$

Einwaage: 2-2,5 mMol $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$

337,6 mg (0,76 mMol) $\text{KAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2 \text{ Dioxan}$

280,9 mg (1,8 mMol) bipy

Lösungsmittel: 50 ml THF

Reaktionszeit: 3 Tage

Reaktionstemperatur: 20°

Aufarbeitung, wie unter E,I) beschrieben.

Ausbeute: ca. 28%

K $\left[\text{Mo}_2(\text{CO})_6\text{bipy}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\right] \cdot 2 \text{ THF}$ (1084,28)

ber. K 3,60 Mo 17,69 C 50,94 N 5,16 H 3,87 As 6,90

gef. K 3,48 Mo 17,58 C 50,88 N 4,72 H 3,60 As 6,43

Magnetische Messung nach Gouy: diamagnetisch

Äquivalenzleitfähigkeit:

3,82 mg $K[Mo_2(CO)_6bipy_2As(C_6H_5)_2] \cdot 2 THF$ in 20,06 ml THF

$\kappa = 5693 \text{ l.Mol}^{-1}$

$\chi_{20^\circ} = 0,1 \cdot 10^{-5} \text{ l}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

$\mu = 6,9 \text{ cm}^2 \text{ l}^{-1} \text{ Mol}^{-1}$

III) $K[Mo_2(CO)_6phen_2P(C_6H_5)_2] \cdot 2 THF$

a) durch Umsetzung von $C_7H_8Mo(CO)_3$ mit phen und $KP(C_6H_5)_2 \cdot 2 \text{ Dioxan}$

Einwaage: 2-2,5 mMol $C_7H_8Mo(CO)_3$

348,2 mg (0,87 mMol) $KP(C_6H_5)_2 \cdot 2 \text{ Dioxan}$

324,2 mg (1,80 mMol) phen

Lösungsmittel: 50 ml THF

Reaktionszeit: 3 Tage

Reaktionstemperatur: 20°

Aufarbeitung, wie unter E,I) beschrieben.

Ausbeute: ca. 30 %

$K[Mo_2(CO)_6phen_2P(C_6H_5)_2] \cdot 2 THF$ (1088,35)

ber. K 3,59 Mo 17,63 C 55,17 N 5,14 H 3,95 P 2,84

gef. K 3,21 Mo 17,10 C 55,54 N 5,36 H 4,04 P 2,40

Magnetische Messung nach Gouy: diamagnetisch

Äquivalenzleitfähigkeit:

2,5 mg $K[Mo_2(CO)_6phen_2P(C_6H_5)_2] \cdot 2 THF$ in 20,06 ml THF

$$\nu = 8723 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$$

$$\chi_{20^\circ} = 0,1 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

$$\mu = 8,9 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{Mol}^{-1}$$

b) durch Umsetzung von $[Mo(CO)_3phen]_2$ mit $KP(C_6H_5)_2 \cdot 2 \text{ Dioxan}$

Einwaage: 720,2 mg (1,0 mMol) $[Mo(CO)_3phen]_2$
 280,1 mg (0,7 mMol) $KP(C_6H_5)_2 \cdot 2 \text{ Dioxan}$

Lösungsmittel: 50 ml THF

Reaktionszeit: 3 Tage

Reaktionstemperatur: 40°

Aufarbeitung, wie unter E,I) beschrieben.

Ausbeute: ca. 30%

$K[Mo_2(CO)_6P(C_6H_5)_2phen_2] \cdot 2 THF$ (1088,35)

ber. K 3,59 Mo 17,63 C 55,17 N 5,14 H 3,95 P 2,84

gef. K 3,30 Mo 16,91 C 55,18 N 5,40 H 4,73 P 2,51

IV) $K[Mo_2(CO)_6phen_2As(C_6H_5)_2] \cdot 2 THF$

Einwaage: 2-2,5 mMol $C_7H_8Mo(CO)_3$
 368,7 mg (0,83 mMol) $KAs(C_6H_5)_2 \cdot 2 \text{ Dioxan}$
 324,2 mg (1,8 mMol) phen

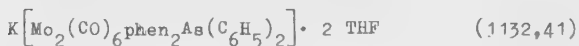
Lösungsmittel: 50 ml THF

Reaktionszeit: 3 Tage

Reaktionstemperatur: 20°

Aufarbeitung, wie unter E,I) beschrieben.

Ausbeute: ca. 25 %



ber. K 3,45 Mo 16,85 C 53,25 N 4,94 H 3,70 As 6,61

gef. K 2,98 Mo 16,19 C 53,70 N 4,58 H 3,27 As 6,32

Äquivalenzleitfähigkeit:

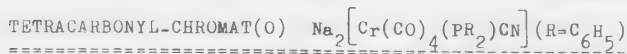
2,39 mg $\text{K}[\text{Mo}_2(\text{CO})_6\text{phen}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2] \cdot 2 \text{ THF}$ in 20,06 ml THF

$$\nu = 9504 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$$

$$\chi_{20^\circ} = 0,06 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\mu = 5,6 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$$

F) DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON CYANO-PHOSPHIDO-



Einwaage: 418,12 (2,0 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$
 374,54 (1,82 mMol) $\text{NaP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$

Lösungsmittel: 50 ml THF

Reaktionszeit: 4 Stdn.

Reaktionstemperatur: 20°

Aus der anfangs hell-orange gefärbten Reaktionslösung beginnt sich nach etwa einer Stunde ein feinkristalliner, gelber Niederschlag abzuscheiden. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel bei 0° am Hochvakuum abgezogen, der teils ölige Rückstand mit kaltem, abs. Äther aufgenommen und von Ungelöstem abfiltriert. Das $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PR}_2)\text{CN}]$ wird aus dem etwa zur Hälfte eingedampften Ätherfiltrat durch Zugabe von Petroläther ausgefällt, und anschließend am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: ca. 35 %



ber. Na 10,92 Cr 12,11 C 48,50 P 7,35 H 2,37 N 3,32

gef. Na 10,78 Cr 11,73 C 47,95 P 7,82 H 3,48 N 3,69

Magnetische Messung nach Gouy: diamagnetisch

Äquivalenzleitfähigkeit:

2,57 mg $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PR}_2)\text{CN}]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) in 20,06 ml THF

$$\nu = 3285 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$$

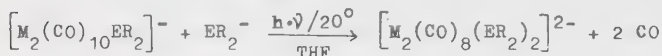
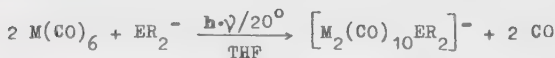
$$\kappa_{200} = 3,78 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$$

$$\mu = 124,3 \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$$

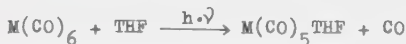
Z U S A M M E N F A S S U N G

=====

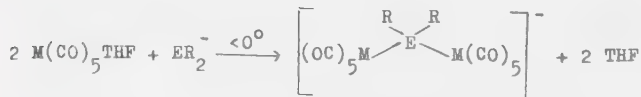
Bei der photochemischen Umsetzung der Hexacarbonyl- $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo$) mit $KP(C_6H_5)_2$ bzw. $KAs(C_6H_5)_2$ in THF bei 20° entstehen vorwiegend die Oktacarbonyl-dimetallat-Anionen $[M_2(CO)_8(ER_2)_2]^{2-}$ neben geringen Mengen der Dekacarbonyl-dimetallat-Anionen $[M_2(CO)_{10}ER_2]^-$ ($M = Cr, Mo$; $E = P, As$; $R = C_6H_5$):



Die ausschließliche Darstellung der Dekacarbonyl-dimetallat-Anionen $[M_2(CO)_{10}ER_2]^-$ gelingt nur dann, wenn man die beiden Hexacarbonyl zunächst photochemisch, gemäß

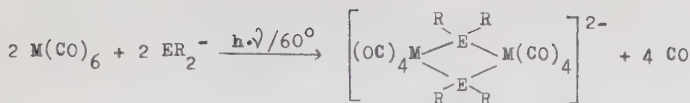


zu $M(CO)_5^{THF}$ -Lösungen umsetzt und diese dann unterhalb 0° mit den genannten Liganden zur Reaktion bringt:



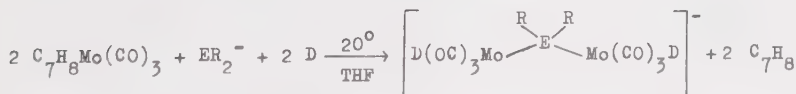
($M = Cr, Mo$; $E = P, As$; $R = C_6H_5$)

Die ausschließliche Bildung der Oktacarbonyl-dimetallate(0) $[M_2(CO)_8(ER_2)_2]^{2-}$ erfolgt dagegen, wenn man die photochemische Umsetzung von $Cr(CO)_6$ bzw. $Mo(CO)_6$ mit $KP(C_6H_5)_2$ bzw. $KAs(C_6H_5)_2$ bei 60° vornimmt:



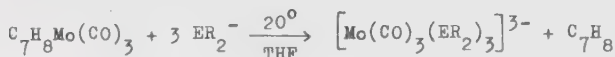
Während in den Dekacarbonyl-dimetallat-Anionen zwei Oktaeder über eine gemeinsame Ecke miteinander verbunden sind, so daß zwischen den beiden Metallatomen eine gewinkelte M-P-M bzw. M-As-M-Bindung vorliegt, sind in den Oktacarbonyl-dimetallaten die beiden Oktaeder über eine gemeinsame Kante verknüpft, wobei die Phosphid- bzw. Arsenid-Liganden als Brücken fungieren. Der ionische Charakter der genannten Verbindungstypen wird durch IR-Spektren, Leitfähigkeitsmessungen und Fällungsreaktionen bewiesen.

Während es nicht gelingt, in den $[\text{M}_2(\text{CO})_{10}\text{ER}_2]^-$ -Anionen (M = Cr, Mo; E = P, As; R = C₆H₅) CO-Gruppen durch die beiden N-Heterocyclen 2,2'-Bipyridyl (bipy) oder 1,10-Phenanthrolin (phen) zu ersetzen, können solche Verbindungstypen zugänglich gemacht werden, wenn man Cycloheptatrien-molybdän-tricarbonyl, C₇H₈Mo(CO)₃, mit ER₂⁻ (E = P, As; R = C₆H₅) bei Gegenwart von bipy oder phen zur Umsetzung bringt:



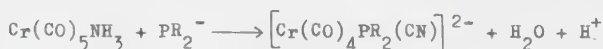
Diese Komplexe, die analytisch, IR-spektroskopisch und magnetochemisch charakterisiert werden, leiten sich von den $[\text{M}_2(\text{CO})_{10}\text{ER}_2]^-$ -Anionen durch Ersatz von insgesamt vier CO-Gruppen durch zwei bipy- bzw. phen-Moleküle ab.

Setzt man dagegen Cycloheptatrien-molybdän-tricarbonyl, $C_7H_8Mo(CO)_3$, ausschließlich mit $KP(C_6H_5)_2$ bzw. $KAs(C_6H_5)_2$ in THF bei Raumtemperatur um, so entstehen, im Gegensatz zu allen vorherigen Reaktionen, einkernige, äußerst instabile Tricarbonyl-molybdate(0) der Zusammensetzung $[Mo(CO)_3(ER_2)_3]^{3-}$ (E= P, As; R= C_6H_5):



Bei der Umsetzung von $Cr(CO)_5NH_3$ mit $NaP(C_6H_5)_2$ bei Raumtemperatur in THF erhält man den gemischten Tetracarbonyl-Komplex $Na_2[Cr(CO)_4PR_2(CN)]$ (R= C_6H_5), wobei die intermediäre Bildung des Carbamoyl-phosphido-tetracarbonyl-chromats(0) $[Cr(CO)_4PR_2(CONH_2)]^{2-}$ angenommen wird, das dann unter Wasserabspaltung aus der $CONH_2$ -Gruppe in das Cyano-phosphido-tetracarbonyl-chromat(0) $[Cr(CO)_4PR_2(CN)]^{2-}$ übergeht.

Der Gesamtvorgang der Reaktion von $Cr(CO)_5NH_3$ mit $NaP(C_6H_5)_2$, bei der erstmals ein Substitutionsprodukt des $Cr(CO)_6$ mit zwei verschiedenen einzähnigen, anionischen Liganden zugänglich gemacht werden konnte, läßt sich durch die folgende Gleichung beschreiben:



L e b e n s l a u f

Peter Merbach,

geboren am 21. Januar 1939 in Hof/Saale

als Sohn des Kaufmanns Paul Merbach

und seiner Ehefrau Gertrud, geb. Jackstädt.

Seit dem 28.8.1965 verheiratet.

Schulbildung und Studium:

1945 - 1951 Volksschule in Hof/Saale

1951 - 1953 Realschule in Vorrä/Pegnitz

1953 - 1960 Deutsches Gymnasium in Schwabach

Reifezeugnis dieser Schule vom 13. Juli 1960.

Seit dem Wintersemester 1960/61 Studium der Chemie an der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

Diplomchemiker-Vorexamen am 14. Mai 1964

Diplomchemiker-Hauptexamen am 1. Juni 1968

Diplomarbeit vom September 1967 bis Juni 1968

"Zur Kenntnis der Reaktionsweisen verschiedener Kohlenmonoxid-
komplexe in flüssigem Schwefelwasserstoff."

Vom 1. April 1968 - 14. Januar 1970 studentische bzw. wissen-
schaftliche Hilfskraft, seit 15. Januar 1970 Verwalter einer
wissenschaftlichen Assistentenstelle am Institut für Anorganische
Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogn, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
